

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



TESIS DOCTORAL

**Desproporción de etilbenceno en condiciones sub y
supercríticas sobre materiales zeolíticos**

TESIS DOCTORAL

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Pilar Gómez Jiménez

Directores:

José Luis Sotelo Sancho
Araceli Rodríguez Rodríguez

Madrid, 2010

ISBN: 978-84-693-8342-1

© **Pilar Gómez Jiménez, 2010**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



DESPROPORCIÓN DE ETILBENCENO EN
CONDICIONES SUB Y SUPERCRÍTICAS SOBRE
MATERIALES ZEOLÍTICOS

TESIS DOCTORAL

PILAR GÓMEZ JIMÉNEZ

Madrid, 2010



JOSÉ LUIS SOTELO SANCHO, CATEDRÁTICO, Y **ARACELI RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ**, PROFESORA TITULAR, DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID,

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación, titulado “*Desproporción de etilbenceno en condiciones sub y supercríticas sobre materiales zeolíticos*”, constituye la Tesis Doctoral que presenta la ingeniera química **D. Pilar Gómez Jiménez** para aspirar al grado de Doctor, y ha sido realizada en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid bajo nuestra dirección.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Madrid a diecisiete de mayo de dos mil diez.

D. José Luis Sotelo Sancho

D^a. Araceli Rodríguez Rodríguez

A Oscar y a mi familia

AGRADECIMIENTOS

Aunque parecía imposible ha llegado el fin, y el momento de agradecer a todos aquéllos que han sido cruciales en este camino a la cumbre, que es esta tesis. Y como el camino ha sido largo, hay muchas personas a las que agradecer, y espero que nadie se me olvide, porque todos y cada uno con sus pequeñas aportaciones han sido los responsables de este trabajo, y del futuro, que espero siga ligado a la investigación, que tantas penas y preocupaciones me ha causado y también unas cuantas, aunque menores en número, altamente satisfactorias alegrías, que son las que hacen que todo valga la pena.

En primer lugar y como no podía ser de otra forma, mis agradecimientos sinceros a mis directores, José Luis y Araceli, por guiar mi trabajo permitiéndome dar rienda suelta a mi creatividad, por su apoyo, cada uno a su manera, complementándose perfectamente y por apostar por mí.

Antes de seguir adelante, me gustaría retroceder un poquito, para referirme a la persona culpable de que me encuentre en este punto. Gracias Arancha, por introducirme en la investigación, despertando en mí el gusanillo. Tu perseverancia y tu forma de trabajar son todo un ejemplo a seguir.

También tengo un recuerdo muy entrañable, para mi etapa pre-tesis, mi compañero Juanjo y mis tiempos con el TPD, que son la prueba de que quién

sabe esperar, al final consigue lo que quiere, que en este caso era poder hacer esta tesis.

Tengo un agradecimiento muy especial para mi tachuela gemela, mi compañera, y mi amiga, cómplice de mis pensamientos y mis sentimientos. ¿Recuerdas aquel julio hasta las tantas en la planta piloto, solas, luchando con nuestras respectivas instalaciones? Meri, aunque estés lejos, en verdad hay un trocito de tí en este libro.

También quiero darle las gracias a mi compañero de todos los días. Gracias por tu apoyo, por tus consejos, por tus conocimientos, por los malos y los buenos momentos, y por lo que nos queda juntos. Gracias Ismael.

Y no podía faltar, un agradecimiento cariñoso a Paquito, por sus enseñanzas, por su disponibilidad, por su cariño y por esas caminatas. Tu profesionalidad y tu amor al trabajo bien hecho son ejemplo para todos. Gracias a ti he aprendido todo lo que sé de mecánica y del interesante mundo de la búsqueda de fugas!

También quiero agradecer su apoyo a Jose María, nuestra relación empezó con el TPD y ha ido evolucionando hasta compartir foto de familia. Gracias a ti, he pegado un salto en la docencia, gracias por confiar en mí.

No puedo olvidarme de los “chicos supercríticos”, David y Ale, gracias por abrirme el camino y por las risas. Guardo un entrañable recuerdo vuestro de mis primeros años en el departamento. Ale, ámate y termina la tesis!!

Y un agradecimiento muy especial para las “supernenas”, Bea, Carmen y Tati. Gracias chicas por los momentos que he compartido con vosotras y por la alegría que le dabais al departamento. En especial a Tati, mi compañera de cuarto y gimnasio.

Muchas gracias Kike y César por vuestra ayuda, y a tí Manolo, por acompañarme a comprar materiales, por lidiar con los vidrieros por mí, por construirme mi palanca, etc., sólo tú eres testigo de todos y cada uno de mis experimentos.

Además, quiero agradecer su compañerismo y su ayuda desinteresada a Alicia, Edu y Gore.

También tengo un recuerdo especial para Jose Carretero, por transmitirme sus conocimientos en cromatografía, y para Bilbo, por poner a mi disposición sus conocimientos sobre modelos. Ambos dos mostráis un interés desinteresado digno de ser agradecido.

También quiero dar las gracias a mis excelentes y proyectandos, especialmente a Ana y Lourdes, por aportar su granito de arena, y por ser tan agradables.

En general, me gustaría agradecer a todo el grupo de investigación, seniors y juniors por su ayuda y colaboración. Es un orgullo formar parte de este grupo.

Finalmente me gustaría agradecer su apoyo a mis amigas, especialmente a Marta y Supin por estar siempre ahí y quererme tal y como soy. Y como no, a mi familia, que son los más importante y valioso que tengo, y sin ellos esto nunca sería posible. Y por último, me gustaría agradecerle a mi marido, que es la persona que mejor me comprende y la que más me ha soportado y me soporta a lo largo de la carrera, de la tesis y de la vida, como dice la canción, *I'm everything I am, because you love me.*

RESUMEN_____ i

1 INTRODUCCIÓN_____ 3

1.1 Procesos de desproporción de alquilbencenos	5
1.1.1 Desproporción de etilbenceno	5
1.2 Las zeolitas y su aplicación en la desproporción	6
1.2.1 Selectividad de forma	9
a) Técnicas de modificación de la superficie externa	11
1.2.2 Desactivación	14
a) Mecanismos de desactivación por coque	14
b) Factores determinantes en la desactivación por coque.....	16
c) Estrategias para evitar la desactivación por coque	21
d) Deposición de coque durante la desproporción de etilbenceno sobre zeolitas	22
1.3 Tecnología supercrítica	23
1.3.1 Aplicación a las reacciones químicas	24
1.3.2 Desproporción de etilbenceno sobre zeolitas en condiciones supercríticas	26
a) Efecto sobre la actividad	26
b) Efecto sobre la desactivación y regeneración de los catalizadores.....	27
1.4 Objetivos	28

2 INSTALACIONES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES_____ 33

2.1 Preparación del catalizador HZSM-5.....	33
2.1.1 Calcinación	34
2.1.2 Aglomeración con alúmina.....	34
2.1.3 Modificación química superficial mediante CVD.....	36
2.2 Ensayos de desproporción de etilbenceno.....	39
2.3 Caracterización de los catalizadores	45
2.3.1 Caracterización previa de los catalizadores	45
a) Fluorescencia de rayos X	45
2.3.2 Caracterización del coque depositado sobre los catalizadores empleados	45
a) Determinación del contenido en coque mediante técnicas termogravimétricas.....	46
b) Obtención y análisis elemental del coque	48

3 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN A PARTIR DE CÁLCULOS TERMODINÁMICOS_____ 53

3.1 Determinación del equilibrio termodinámico en la reacción de desproporción de etilbenceno.....	53
3.2 Determinación del equilibrio de fases y las condiciones supercríticas de la mezcla reaccionante en la reacción de desproporción de etilbenceno.....	55
3.2.1 Etilbenceno puro	55

3.2.2	Mezclas dióxido de carbono-etilbenceno	56
3.3	Elección de las condiciones de reacción y análisis de la densidad en dichas condiciones	59
3.3.1	Etilbenceno puro.....	60
3.3.2	Mezclas dióxido de carbono-etilbenceno	62
4	ESTUDIO DE LA DESPROPORCIÓN DE ETILBENCENO SOBRE ZEOLITA HZSM-5	69
4.1	Estudio con HZSM-5 en polvo	70
4.1.1	Efecto de las variables de operación sobre los parámetros de reacción.....	70
a)	Efecto de la presión y la temperatura	70
b)	Efecto del tiempo de operación	75
c)	Efecto del tiempo de contacto	76
4.1.2	Efecto de las variables de operación sobre el coque depositado en los catalizadores empleados.....	78
a)	Efecto de la presión	78
b)	Efecto de la temperatura	80
c)	Efecto del tiempo de operación	81
4.2	Estudio con HZSM-5 aglomerada	83
4.2.1	Justificación del proceso de aglomeración.....	83
4.2.2	Efecto de las variables de reacción sobre los parámetros de reacción	87
a)	Efecto de la temperatura	87
b)	Efecto del tiempo de contacto	89
c)	Efecto de la presión	91
d)	Efecto del tiempo de operación	94
e)	Efecto del empleo de dióxido de carbono como diluyente	96
4.2.3	Efecto de las variables de operación sobre el coque depositado sobre los catalizadores empleados	100
a)	Efecto de la temperatura	100
b)	Efecto del tiempo de contacto	103
c)	Efecto de la presión.....	105
d)	Efecto combinado de la presión y el tiempo de contacto	109
e)	Efecto del empleo de dióxido de carbono como diluyente	111
f)	Efecto del tiempo de operación	114
4.2.4	Estudio cinético	116
a)	Determinación del esquema de reacción	116
b)	Cálculo de la energía de activación de la reacción de desproporción	121
c)	Cálculo de la velocidad de desaparición de etilbenceno.....	123
d)	Reacción de isomerización del <i>p</i> -dietilbenceno.....	126
4.3	Estudio con HZSM-5 modificada químicamente.....	129

4.3.1	Estudio de las variables de operación de la deposición de silicio	129
a)	Efecto del caudal de gas portador	130
b)	Efecto de la temperatura de deposición	131
c)	Efecto del tiempo de deposición	132
d)	Efecto del agente modificador.....	132
4.3.2	Efecto de las variables de operación sobre los parámetros de reacción	133
a)	Efecto de la temperatura.....	133
b)	Efecto de la presión.....	135
c)	Efecto del empleo de dióxido de carbono como diluyente.....	137
4.4	Comparación general	139
4.4.1	HZSM-5 en polvo y aglomerada	139
4.4.2	HZSM-5 aglomerada y modificada	140
5	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	145
5.1	Conclusiones	145
5.1.1	Efecto de las variables de operación.....	145
a)	Sobre la conversión de etilbenceno	145
b)	Sobre la selectividad hacia dietilbenceno y la <i>p</i> -selectividad	146
c)	Sobre el coque depositado	146
5.1.2	Efecto de los procesos de preparación del catalizador	147
a)	Efecto de la aglomeración.....	147
b)	Efecto de la modificación.....	147
5.2	Recomendaciones	148
6	BIBLIOGRAFÍA.....	151
7	APÉNDICE.....	161
7.1	Materiales empleados	161
7.2	Cálculo detallado del equilibrio termodinámico de la reacción de desproporción	162
7.2.1	Estimación por el método de contribución de grupos	163
7.2.2	Estimación mediante Aspen Plus.....	165
7.3	Cálculo detallado de un experimento.....	166
7.4	Estudio de la reproducibilidad de los ensayos	167
7.5	Tablas de resultados experimentales.....	167

RESUMEN

El presente trabajo se encuadra en un área de investigación en la que confluyen tres líneas que se vienen desarrollando en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid relativas a la síntesis, modificación y aplicación de zeolitas y zeotipos; el desarrollo de procesos catalíticos, y las aplicaciones de la tecnología supercrítica. El trabajo realizado ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología mediante el proyecto CTQ2005-06899 titulado “Desproporción y transalquilación de hidrocarburos aromáticos en condiciones supercríticas”.

Los compuestos aromáticos presentan una gran variedad de aplicaciones para la industria química y petroquímica. Se obtienen principalmente a partir del reformado catalítico y la pirólisis de las gasolinas, aunque los rendimientos de estos procesos, controlados por la termodinámica, suponen un desequilibrio entre la producción y la demanda actual de estos productos. El desarrollo de procesos de conversión entre aromáticos, como la desproporción, constituye un área de gran interés para la industria, enfocada no sólo hacia la búsqueda de nuevos procesos más rentables económicamente sino también a procesos denominados “limpios”, en respuesta a la cada vez más restrictiva legislación y a la creciente preocupación por el medio ambiente.

La desproporción se aplica principalmente a la obtención de dialquilbencenos. En particular, el *p*-dietilbenceno es un valioso desorbente empleado en el proceso Parex, y un intermedio en la producción de *p*-divinilbenceno. Tradicionalmente los procesos de desproporción se han llevado a cabo con catalizadores de Friedel-Crafts, que posteriormente fueron sustituidos por zeolitas, que debido a su naturaleza de catalizadores ácidos sólidos, supusieron una mejora considerable del proceso desde el punto de vista económico y ambiental. En este contexto, los objetivos son varios: la búsqueda de un catalizador *p*-selectivo mediante el empleo de zeolitas modificadas, la maximización de la actividad de éste empleando las condiciones de reacción adecuadas y la mejora de la estabilidad de los catalizadores frente a su desactivación por coque modificando las condiciones del medio.

Los fluidos supercríticos pueden contribuir significativamente a la consecución de buena parte de estos objetivos, ya que en las proximidades del punto crítico los fluidos son altamente compresibles, y tanto su densidad (y por tanto su capacidad para solubilizar) como las propiedades de transporte pueden variarse continuamente desde los valores propios de los líquidos a los de los gases mediante cambios en la presión relativamente pequeños. Así modificando las condiciones es posible obtener las propiedades óptimas para maximizar la actividad y mejorar la estabilidad del catalizador.

En la presente memoria se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la desproporción de etilbenceno en diferentes condiciones, sub y supercríticas sobre tres catalizadores: zeolita HZSM-5 en polvo, aglomerada con alúmina, y modificada por deposición de silicio. Con cada uno de estos catalizadores se ha analizado el efecto de las variables de operación (temperatura, presión, tiempo de contacto, tiempo de operación y empleo de diluyentes) sobre los parámetros de reacción, conversión de etilbenceno, selectividad hacia dietilbenceno y *p*-selectividad, y sobre el coque depositado en los catalizadores.

Los ensayos de desproporción se han realizado en lecho fijo operando en continuo hasta presiones y temperaturas elevadas. La caracterización del coque se ha llevado a cabo determinando el contenido en coque de los catalizadores por técnicas termogravimétricas y mediante análisis elemental del coque obtenido tras una disgregación previa del catalizador.

El trabajo se ha desarrollado en las siguientes etapas:

1. Estudio de la reacción sobre HZSM-5 en polvo

Se ha empleado una zeolita ZSM-5 comercial en polvo en su forma ácida con una relación Si/Al de 13, sometida a un proceso de calcinación, previamente a su utilización en los ensayos. Dicho catalizador se ha empleado en la desproporción en un amplio intervalo de temperaturas (300-400°C), presiones (1 y 61 bar), tiempos de operación (hasta 30 h) y tiempos de contacto (hasta 135 kg·s·mol⁻¹).

Se ha estudiado la influencia de estas variables sobre los parámetros de reacción teniendo en cuenta en todo momento las propiedades del medio de reacción, especialmente la densidad, que ha demostrado ser una propiedad determinante tanto de la actividad como de la estabilidad del catalizador. Así, la presión presenta una gran influencia sobre la conversión de etilbenceno, obteniéndose los mejores resultados de conversión en condiciones supercríticas ya que en estas condiciones existe una combinación óptima de alta densidad del medio de reacción y temperatura elevada.

Por otra parte, las reacciones secundarias de desalquilación de reactivos o productos se ven favorecidas por temperaturas, tiempos de contacto y presiones elevadas, detectándose la presencia de benceno en cantidades superiores a las estequiométricas según la reacción de desproporción.

En el intervalo de tiempos de contacto ensayados, los parámetros de la reacción se mantienen constantes, aunque los catalizadores presentan cierto contenido en coque, que resulta más elevado en condiciones supercríticas.

2. Estudio de la reacción sobre HZSM-5 aglomerada

El catalizador empleado en este estudio es zeolita HZSM-5 aglomerada con alúmina mediante un procedimiento desarrollado en el laboratorio, a partir de la zeolita comercial en polvo. El objetivo de la aglomeración es la disminución de la pérdida de carga en el lecho así como facilitar el manejo del catalizador. Se ha comprobado que la alúmina no interfiere en el proceso catalítico.

Los ensayos con el catalizador se han llevado a cabo en las mismas condiciones empleadas en el caso de la zeolita en polvo, aunque se ha ampliado el intervalo de presiones (hasta 91 bar) ya que la presión resulta ser una variable muy útil para modificar la densidad del medio de reacción con distintos fines. Asimismo se ha ensayado el efecto de la incorporación de dióxido de carbono, diluyente habitual en la tecnología supercrítica.

Los resultados de conversión y selectividad obtenidos con el catalizador aglomerado son mejores, ya que al aumentar el tamaño de partícula, se disminuye la pérdida de carga en el lecho y se reduce la formación de caminos preferenciales, aprovechando en mayor medida el catalizador. Con respecto a la conversión, los mejores resultados, cercanos al equilibrio, se obtienen de nuevo en condiciones supercríticas, en las que no se observa desactivación alguna, mientras que en fase gas se detecta una desactivación inicial del catalizador debido a una lenta coquización de los centros ácidos fuertes. Por otra parte, las reacciones secundarias de desalquilación se encuentran favorecidas a partir de conversiones de etilbenceno superiores a 0,4, mientras que la *p*-selectividad obtenida corresponde a la del equilibrio termodinámico, por lo que el proceso no parece estar limitado por la difusión de los productos.

Con respecto al coque depositado, se ha demostrado que su formación está determinada por la aparición de etileno a partir de las reacciones secundarias de desalquilación. La presión presenta un efecto determinante en la deposición de coque sobre los catalizadores, ya que, por un lado, favorece la formación de precursores (etileno y otros) y por otro lado, facilita la extracción de éstos. Así se han determinado unas condiciones (400°C, 91 bar, fase supercrítica) en las que es posible extraer los precursores de coque de manera simultánea según se forman (regeneración *in situ*), evitando la desactivación por coque.

El empleo de dióxido de carbono en condiciones supercríticas, no presenta ninguna ventaja ya que la conversión disminuye y el contenido en coque de los catalizadores aumenta, debido al efecto del diluyente sobre las propiedades del medio, en concreto sobre la densidad.

Finalmente, se ha propuesto un esquema de reacciones, entre las que se incluye la desproporción hacia *p*-dietilbenceno, la isomerización de éste hacia *m*-dietilbenceno y la desalquilación del dietilbenceno generando etileno y etilbenceno. Además, se han determinado las velocidades de desproporción y se ha analizado su tendencia con la presión y el tiempo de contacto, concluyendo que la velocidad de reacción se encuentra controlada por la concentración de moléculas adsorbidas sobre el catalizador.

3. Estudio de la reacción sobre HZSM-5 aglomerada y modificada

El catalizador empleado en este estudio está constituido por zeolita HZSM-5 aglomerada y modificada mediante deposición química de silicio en fase vapor. Se ha estudiado la influencia del agente modificador (tetrametilortosilicato o tetraetilortosilicato) y de las variables de deposición (caudal, temperatura y tiempo de deposición) sobre la relación final Si/Al del catalizador modificado y sobre la *p*-selectividad obtenida con estos catalizadores en la desproporción. A partir de este estudio se ha seleccionado el tetrametilortosilicato como agente modificador, por su alta reactividad, así como las condiciones de deposición óptimas (300°C, 4h) para obtener un catalizador que proporciona una alta *p*-selectividad (75% en fase gas).

El catalizador preparado en las condiciones seleccionadas se ha empleado en las mismas condiciones aplicadas en el caso de la zeolita aglomerada, obteniendo *p*-selectividades superiores a las correspondientes al equilibrio, debido a la pasivación de los centros de la superficie externa de la zeolita y a la reducción del tamaño de la boca de los poros. Como consecuencia de ello, la conversión de etilbenceno disminuye, mientras que la selectividad hacia dietilbenceno es elevada como resultado de una baja extensión de las reacciones de desalquilación. Los catalizadores modificados presentan bajos contenidos en coque, lo que confirma la relación entre la formación de coque y las reacciones secundarias de desalquilación.

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos aromáticos presentan una gran variedad de aplicaciones para la industria química y petroquímica, ya que son materias primas para fabricar productos intermedios en la producción de monómeros, plásticos, detergentes, productos farmacéuticos, explosivos, etc.

Aparte de benceno, tolueno y xileno (fracción BTX), compuestos básicos para producir la mayoría de los intermedios mencionados, los *dialquilbencenos*, conforman un subgrupo de aromáticos entre los que se incluyen los xilenos, el dietilbenceno y el dipropilbenceno, a partir de los cuales se obtienen productos químicos de valor industrial. El esquema de los productos aromáticos y sus aplicaciones se muestra en la figura 1.1.

Los principales procesos en los que se obtienen estos productos son el reformado catalítico y la pirólisis de las gasolinas. Los rendimientos de estos procesos se encuentran controlados normalmente por la termodinámica, lo que supone un desequilibrio entre la producción y la demanda actual en el mercado de estos productos. El ejemplo más representativo es el del tolueno, que a pesar de ser el menos demandado en el mercado, se obtiene en grandes cantidades en los procesos mencionados de reformado y pirólisis, mientras que el benceno y los

xilenos tienen una fuerte demanda. Como consecuencia de ello, el tolueno suele presentar un precio menor en el mercado, lo que conlleva que la transformación del tolueno en compuestos aromáticos de mayor valor en el mercado, tales como el benceno y los xilenos, presente incentivos económicos (Tsai y col., 1999).

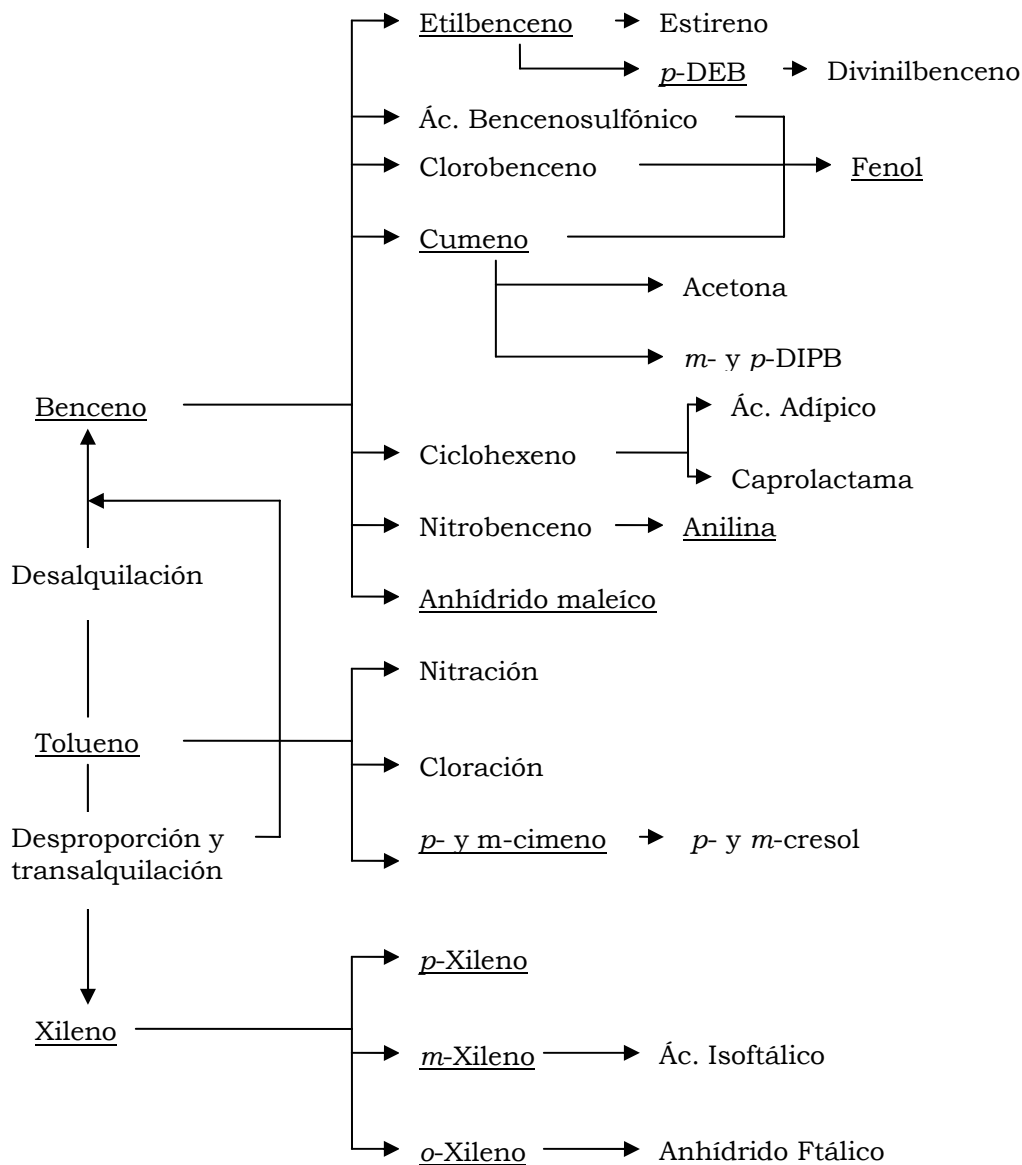


Figura 1.1 Esquema de los derivados del BTX (basado en Tsai y col., 1999)

Como consecuencia de las discrepancias entre la producción y la demanda del mercado, el desarrollo de procesos de conversión entre aromáticos constituye un área de gran interés para la industria, enfocada no sólo hacia la búsqueda de nuevos procesos más rentables económicamente sino también a procesos denominados “limpios”, en respuesta a la cada vez más restrictiva legislación y a la creciente preocupación por el medio ambiente.

1.1 PROCESOS DE DESPROPORCIÓN DE ALQUILBENCENOS

La desproporción, junto con la transalquilación y la isomerización, constituyen los procesos más utilizados para llevar a cabo la conversión entre aromáticos, especialmente con el objetivo de obtener dialquilbencenos. Estas reacciones se denominan “de transferencia de grupos alquilo”, ya que se basan en la transferencia de estos grupos entre diferentes anillos aromáticos. El esquema general de la desproporción se muestra en la figura 1.2.

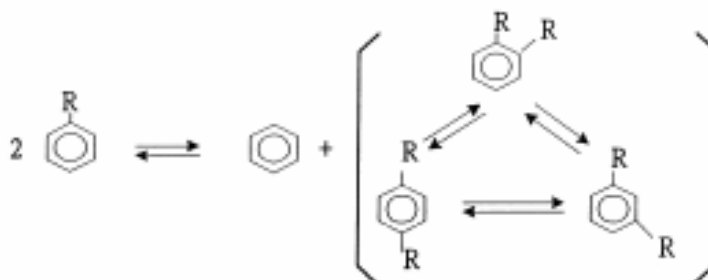


Figura 1.2 Desproporción de monoalquilbencenos

Esta reacción se emplea industrialmente en la conversión de tolueno en xilenos y benceno, aunque las desproporciones de isopropilbenceno y de etilbenceno también presentan interés para la obtención de diisopropilbenceno y dietilbenceno, respectivamente.

1.1.1 Desproporción de etilbenceno

La desproporción de etilbenceno determina la producción de una mezcla de los isómeros del dietilbenceno, que si no existe ningún impedimento, deben encontrarse en equilibrio termodinámico.

Sin embargo, el objetivo de este proceso y en general de los citados procesos de conversión, es la producción selectiva del isómero *para*, debido a que éste presenta mayor valor industrial que los otros isómeros. Concretamente, el *p*-dietilbenceno es un valioso desorbente empleado en el proceso de separación por adsorción de *p*-xileno (proceso Parex), y también es un intermedio en la producción de *p*-divinilbenceno.

Tradicionalmente los procesos de desproporción se han llevado a cabo con catalizadores de Friedel-Crafts (McCaulay y Lien, 1952), que conducen a la mezcla de isómeros en equilibrio, a partir de la cual se puede recuperar el *p*-dietilbenceno. A partir de los años ochenta, estos catalizadores fueron sustituidos por zeolitas que, debido a su naturaleza como catalizadores ácidos sólidos, supusieron una mejora considerable del proceso desde el punto de vista económico y ambiental, ya que al ser más sencilla la separación y reutilización del catalizador se consigue una disminución significativa de residuos sólidos y líquidos.

1.2 LAS ZEOLITAS Y SU APLICACIÓN EN LA DESPROPORCIÓN

Las zeolitas, materiales cristalinos y porosos formados por unidades tetraédricas de SiO_4 y AlO_4 unidas mediante átomos de oxígeno comunes, presentan unas propiedades únicas, por sí mismas o tras su modificación, como adsorbentes y catalizadores en multitud de procesos químicos.

La red tridimensional formada a partir de los tetraedros unidos da lugar a poliedros mayores que se unen formando las cavidades secundarias y canales de diferentes tamaños, donde se alojan cationes y moléculas de agua. Estas cavidades están conectadas entre sí por canales o poros de dimensiones constantes.

Las zeolitas tienen ciertas propiedades que hacen que sean interesantes como catalizadores heterogéneos (Csicsery, 1986):

1. Presentan cationes intercambiables, lo que permite introducir distintos cationes variando determinadas propiedades.
2. Los centros activos pueden llegar a presentar elevada acidez en el caso de contener protones H^+ como cationes.
3. La estructura microporosa es muy homogénea y definida.
4. El tamaño de los poros es similar al de muchas moléculas de alto interés industrial.

Mientras las dos primeras propiedades se corresponden con la actividad catalítica, las últimas tienen que ver con el efecto tamiz de las zeolitas.

Gran parte del éxito de las zeolitas proviene de su amplia variedad de estructuras, basadas en las diferentes formas de coordinación de los tetraedros y en la relación silicio-aluminio. Así, cada una presenta unas propiedades únicas que hacen que cada tipo sea especialmente apropiado para una reacción o proceso concreto.

Concretamente la zeolita empleada en este trabajo, ZSM-5, pertenece al grupo de zeolitas de tamaño de poro medio (anillos de 10 oxígenos). Éstas son de especial interés dentro de la industria química, especialmente en la catálisis selectiva, ya que la apertura del poro es similar al tamaño de numerosas moléculas orgánicas tales como las parafinas lineales y las isoparafinas y los compuestos aromáticos (Yang, 2003).

Esta zeolita presenta una estructura tipo MFI con dos sistemas de canales de tamaño similar, uno recto y paralelo con una apertura de $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$ y otro sinusoidal con una apertura de $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$ (figura 1.3). Ambos sistemas son

perpendiculares, generando una red tridimensional que no contiene grandes cavidades.

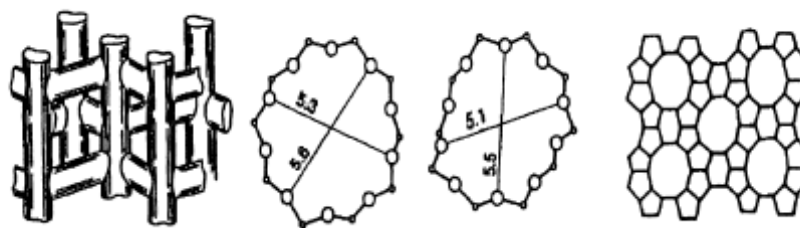


Figura 1.3 Estructura de la zeolita ZSM-5

Esta estructura le confiere unas propiedades catalíticas poco frecuentes, con una alta selectividad en reacciones de isomerización y aromatización. Esta selectividad está relacionada con el tamaño de sus poros, que es muy similar al tamaño del benceno y sus derivados, confiriéndole una elevada *p*-selectividad en reacciones de sustitución electrófila tales como la alquilación y la desproporción de alquilbencenos.

Otra de las ventajas que le confieren sus parámetros geométricos es la restricción en la formación de moléculas policarbonadas. Éstas son responsables de la coquización que provoca la desactivación prematura del catalizador al cubrir y bloquear los centros activos.

En cuanto a su carácter ácido, éste es función del catión que compense la carga negativa de los átomos de aluminio, siendo mayor cuanto más elevada sea la relación carga/diámetro. Esta relación es elevada en el caso del protón, lo que determina una acidez alta y adecuada para este tipo de procesos.

La combinación de selectividad de forma, baja formación de coque y acidez, es responsable del éxito en la aplicación de la HZSM-5, siendo una de las zeolitas con mayor interés industrial. Sin embargo, para la obtención de *p*-dietilbenceno mediante desproporción de etilbenceno se han estudiado una gran variedad de materiales zeolíticos, además de ZSM-5, tales como mordenita, faujasita y beta en sus formas ácidas, con diferentes valores de relación Si/Al y con diferentes tamaños de cristal. En estos estudios se ha determinado que existe una relación entre la velocidad de desproporción y la presencia de centros ácidos fuertes en las zeolitas, pudiendo utilizarse la desproporción de etilbenceno como test para evaluar la acidez de Brönsted de las zeolitas (Karge y col., 1982). Asimismo, esta reacción puede utilizarse para caracterizar el tamaño del poro de zeolitas con estructura desconocida (De Vos y col., 2002), ya que la reacción se desarrolla por diferentes vías dependiendo del tamaño del poro, según sea grande o medio. A este fenómeno se le denomina selectividad de intermedios de reacción. Así, en la reacción de desproporción catalizada por zeolitas de anillos de 12 miembros se observa un período de inducción (Karge y col., 1994), correspondiente a la

formación de compuestos aromáticos polialquilados en el volumen interno de los poros (figura 1.4). Luego la reacción transcurre mediante un mecanismo bimolecular consistente en una reacción en cadena cuyos productos intermedios pertenecen a la familia de los difeniletanos. Inicialmente el isómero *para* predomina, ya que en las reacciones de sustitución electrófila las posiciones *orto* y *para* se encuentran activadas y además la posición *para* se encuentra favorecida frente a la posición *orto* por el impedimento estérico generado por el grupo etilo en el isómero *orto*. Posteriormente, el isómero *meta* que es el más estable termodinámicamente se produce mediante una isomerización secundaria via transalquilación (Weiss y col., 1997).

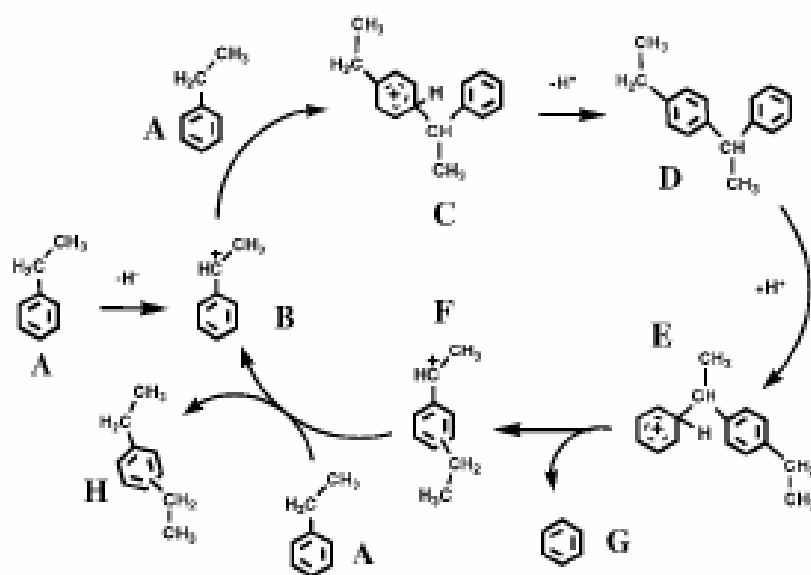


Figura 1.4 Mecanismo de desproporción de etilbenceno en zeolitas de tamaño de poro grande (Huang y col., 2008)

Por el contrario, en zeolitas de tamaño medio no es posible la formación de compuestos aromáticos polialquilados debido al reducido espacio dentro de los poros, razón por la cual la reacción no muestra ningún período de inducción (figura 1.5). En consecuencia, se ha propuesto un mecanismo unimolecular que consiste en una transferencia intermolecular del grupo etilo, en cuya primera etapa se lleva a cabo la reacción de desproporción, mediante un mecanismo de desalquilación y posterior alquilación (Arsenova y col., 1997). Ésta se produce en el interior de los poros y por tanto sin impedimentos a la difusión, obteniéndose esencialmente *p*-dietilbenceno como producto, que se transforma en el isómero *meta* mediante una isomerización posterior. El contenido en isómero *para* del producto depende de la relación existente entre las velocidades de las reacciones en las que se éste se produce (desproporción), y se consume (isomerización). La isomerización puede llevarse a cabo dentro de los poros (selectiva) o en la superficie externa (no selectiva). Sobre esta etapa existe gran controversia. Melson y Schüth (1997) en su estudio sobre la *p*-selectividad sólo tienen en cuenta la isomerización en el exterior de los poros. Por su parte Arsenova-Härtel

y col. (2000) concluyen, a partir de evidencias experimentales obtenidas con catalizadores modificados superficialmente con ácido oxálico, que la isomerización se produce exclusivamente dentro de los poros, mientras que Chen y col. (2002) determinan que ambos mecanismos tienen lugar, siendo más importante la isomerización interna.

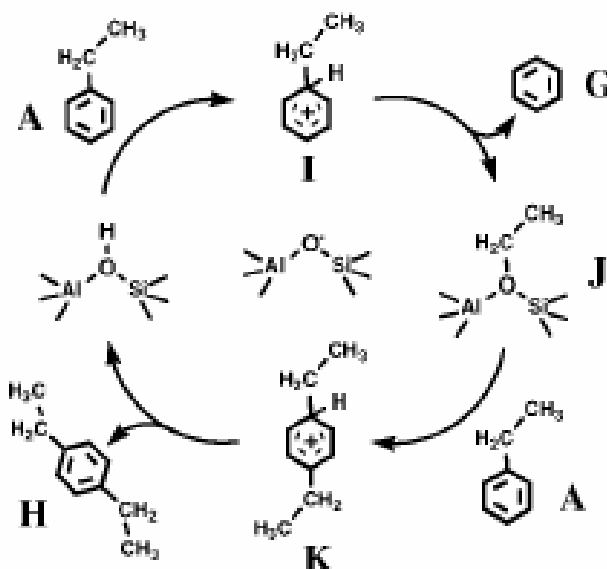


Figura 1.5 Mecanismo de desproporción de etilbenceno en zeolitas de tamaño de poro medio (Huang y col., 2008)

1.2.1 Selectividad de forma

La selectividad de forma es una de las características más interesantes de las zeolitas tipo HZSM-5, que depende de la interacción íntima entre el tamaño y la configuración de reactivos, intermedios y productos, y la geometría y el tamaño de los canales y las cavidades de la zeolita (Derouane, 1984)). Existen tres posibilidades para la selectividad de forma (Csicsery y col., 1984):

- Selectividad de reactivos

Sólo un tipo de moléculas de la mezcla reaccionante es capaz de acceder a los centros activos situados en el interior de la zeolita debido al tamaño de los poros. Este tipo de selectividad depende de la geometría en la entrada al poro y de las características difusionales de las moléculas reaccionantes en este punto o en sus proximidades.

- Selectividad de intermedios de reacción

El diámetro efectivo de los poros o de sus intersecciones dificulta la formación de estados de transición o intermedios de reacción inestables, de mayor tamaño que reactivos y productos.

- Selectividad de productos

El diámetro del poro discrimina entre distintos productos en función del tamaño molecular de los mismos, ya que la difusión de los más voluminosos se encuentra más impedida. En la figura 1.6 se muestra un ejemplo de selectividad de producto, que conduce a una mejora de la *p*-selectividad.

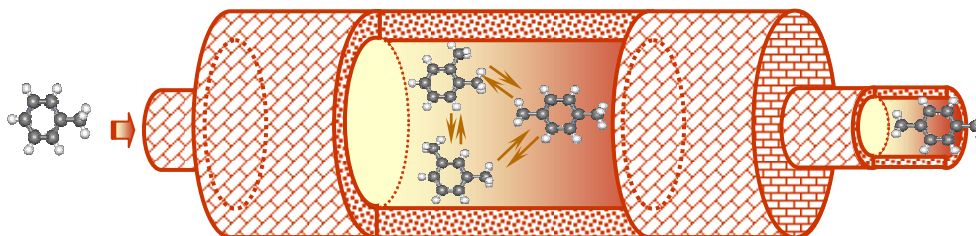


Figura 1.6 Ejemplo de selectividad de producto

Por tanto, para conseguir mayor *p*-selectividad es necesario lograr por un lado que la isomerización externa (no selectiva) sea despreciable y por otro que exista selectividad de forma, ya que la velocidad de difusión del isómero *para* a través de los poros es superior a la de los otros dos isómeros.

La operación de un proceso con un catalizador *p*-selectivo no sólo implica una reducción de los costes de producción sino también una reducción en la generación de subproductos, siendo por tanto, un proceso más respetuoso desde un punto de vista medioambiental. Debido a sus ventajas, esta tecnología ha dado lugar a procesos patentados tales como el TSM (Taiwan Styrene Monomer) para la obtención selectiva de *p*-dietilbenceno (figura 1.7), que se comercializó con éxito en 1988 y que sufrió importantes mejoras a finales de los noventa, o el proceso patentado por Mobil Oil Corporation en 1995 basado también en el empleo de un catalizador modificado para aumentar la *p*-selectividad (Beck y col., 1995).

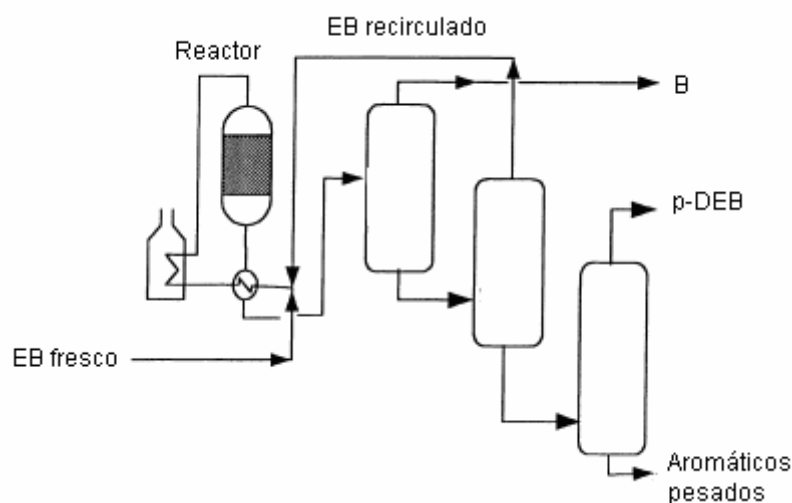


Figura 1.7 Diagrama de flujo del proceso TSM de fabricación de *p*-dietilbenceno

Existen diferentes estrategias para conseguir que aumente la *p*-selectividad. Entre las más interesantes, además de la selección de una zeolita adecuada, la zeolita HZSM-5 en este caso, se pueden mencionar, el aumento del tamaño de cristal (Velasco y col., 1998) y la modificación de la superficie externa de los cristales. Este último caso puede lograrse mediante diferentes técnicas entre las que destacan la desaluminización, la coquización (Uguina y col., 1993; Fang y col., 1999; Pradhan y col., 1999) y la impregnación de la superficie externa (Kaeding y col., 1985; Wang y col., 1990; Wang y col., 2007).

a) Técnicas de modificación de la superficie externa

➤ Desaluminización

Consiste en la extracción del aluminio de la superficie externa, con lo que se elimina la acidez de la misma y se evita que la reacción se produzca sobre ella. Dentro de esta técnica se distingue el tratamiento con tetracloruro de silicio y el tratamiento con ácidos voluminosos. El problema de estas técnicas consiste en la modificación de la actividad catalítica, ya que es difícil controlar tanto que la desaluminación sea exclusivamente superficial, como la disminución de la cristalinidad al modificar la relación Si/Al.

➤ Coquización

Consiste en el tratamiento de la zeolita con una molécula de gran tamaño (p.ej. mesitileno) a elevadas temperaturas. De esta forma se recubre de coque la superficie, desactivando los centros superficiales. Un inconveniente de este método radica en que al regenerar el catalizador, desaparece el agente modificador.

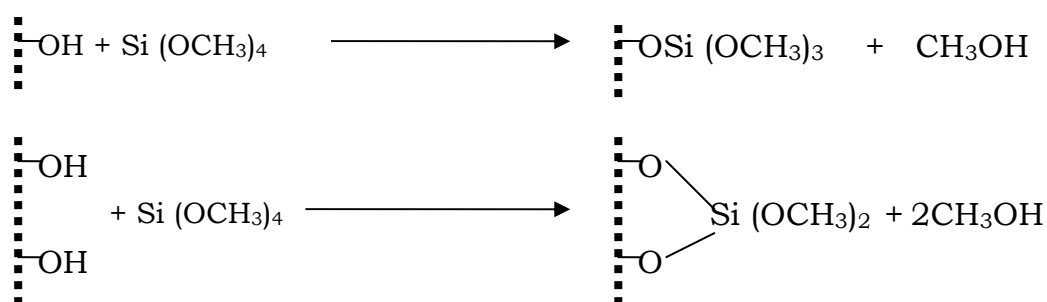
➤ Deposición

Consiste en la adsorción de un precursor sobre la superficie externa, de modo que tras la calcinación se forme un óxido que cubre la superficie externa desactivando los centros activos y evitando la isomerización en el exterior del catalizador. Esta técnica se ha aplicado recubriendo con óxidos de magnesio, fósforo, boro y silicio (Serrano, 1990).

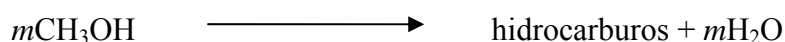
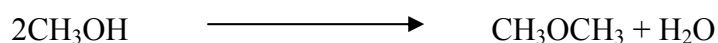
Es importante destacar que la deposición de compuestos sobre la superficie externa, para las técnicas de coquización y deposición, conlleva normalmente la reducción del tamaño de la boca del poro, que llega incluso a bloquear el acceso a los poros, lo que genera mayores limitaciones al transporte a través del poro, favoreciendo la *p*-selectividad, aunque en muchos casos también puede producirse la retención de moléculas dentro de los poros, y con ello un incremento de la desactivación por coque (Cejka y Wichterlová, 2002).

Dentro de las técnicas de deposición, una de las más estudiadas y aplicadas es la deposición de sílice (Ruiz, 2003). Los compuestos precursores de sílice deben tener un tamaño superior al del poro de la zeolita. Así se evita que se introduzcan en los poros y se modifique la estructura interna y con ello el volumen de los microporos y su capacidad de adsorción, lo que supondría una disminución de la actividad. Éstos pueden ser clorosilanos o alcoxisilanos. Dentro del grupo de los alcoxisilanos, el tetraetilortosilicato (TEOS) y tetrametilortosilicato (TMOS) son de los más empleados. El diámetro cinético de ambos compuestos es de 0,96 y 0,89 nm, respectivamente, superior al tamaño de poro de la HZSM-5.

En la figura 1.8 (a) se muestra los siete tipos de centros ácidos identificados por Shaikh y col. (1999), sobre los que puede depositarse el agente modificador. El mecanismo de deposición se basa en primer lugar en la adsorción de las moléculas de alcóxido en los diferentes grupos (figura 1.8 (b)), mediante la siguiente reacción de hidrólisis:



El metanol que se produce en la hidrólisis del alcóxido reacciona sobre los centros ácidos para dar dimetiléter e hidrocarburos (Niwa y col., 1984).



La presencia de estos compuestos secundarios, puede interferir en el proceso ya que el agua promueve la hidrólisis del alcóxido, favoreciendo la cinética de la deposición, mientras que los hidrocarburos generados a partir de la oligomerización del etileno se adsorben sobre los centros, dificultando la formación de una capa uniforme de sílice.

Finalmente, el compuesto de silicio adsorbido se oxida completamente durante la calcinación final y así queda estabilizado formando una capa de sílice sobre la superficie de las zeolitas (figura 1.8 (c)). Además durante la calcinación, se consiguen eliminar los productos secundarios y el reactivo sin reaccionar que pueden quedar adsorbidos en la zeolita.

En la figura 1.8 (d) se muestra también cómo se produce la reducción de la boca del poro tras la deposición.

Resulta interesante estudiar cómo afectan las distintas variables de reacción a la deposición de sílice, con el objetivo de conseguir que ésta sea uniforme, para disminuir el tamaño de la boca del poro sin llegar a bloquearlo, afectando lo menos posible a la actividad global.

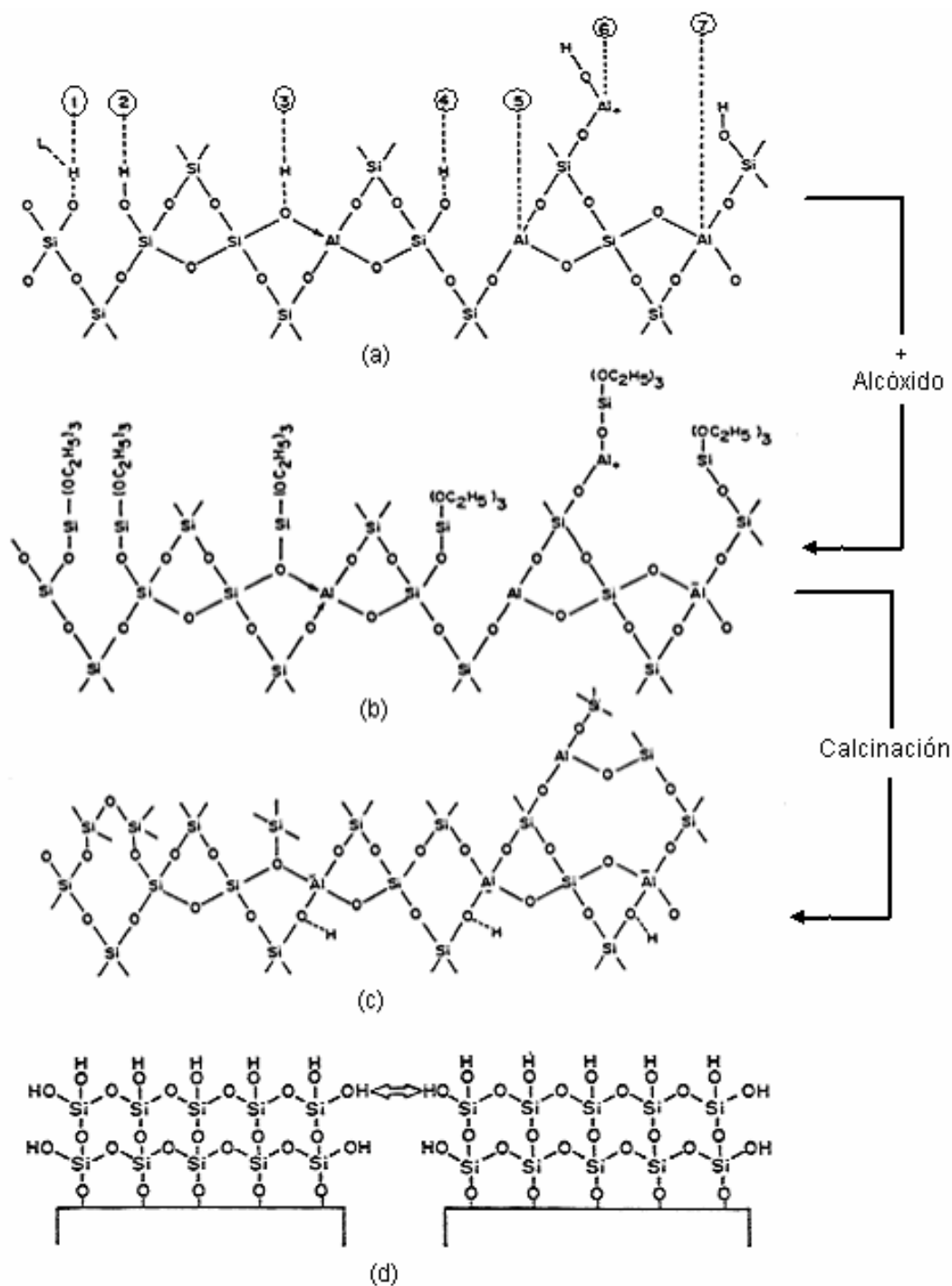


Figura 1.8 Mecanismo de deposición de silicio(a, b, c) y reducción de la boca del poro (d) (Shaikh y col, 1999)

La deposición puede darse en fase líquida o en fase vapor (Wang y col., 1989; Yu y Tan, 2008; Zhu y col, 2006), y en éste último caso pueden emplearse sistemas a vacío o con flujo de gas.

- Deposición en fase líquida

Consiste en la impregnación de la zeolita con una disolución del compuesto de silicio en un disolvente volátil; el material obtenido se seca y calcina posteriormente. El disolvente debe ser apolar, para evitar la adsorción preferente del mismo en los centros activos polares, que disminuiría la deposición del alcóxido.

Si se utilizara directamente el reactivo puro, se produciría la deposición no sólo sobre la zeolita, sino también sobre el alcóxido ya adherido sobre la superficie, lo que daría lugar a la formación de una capa poco homogénea. La presencia de un disolvente implica la difusión del alcóxido desde la disolución hasta la superficie externa, obteniéndose una deposición más uniforme y gradual.

- Deposición en fase vapor

Se pone en contacto la zeolita con vapor del compuesto precursor, para después calcinarlo. La impregnación es selectiva y homogénea. El reactivo puede ser puro o mezclarse con algún disolvente apolar, por ejemplo tolueno.

Se ha comprobado que la deposición en fase vapor no afecta ni al tamaño del poro ni a la acidez global de la zeolita. Por ello, es la técnica más utilizada de modificación de catalizadores para aumentar la *p*-selectividad.

La mayoría de los autores coinciden en que la deposición en fase vapor proporciona mejores resultados.

1.2.2 Desactivación

Uno de los grandes inconvenientes de los procesos de transformación de aromáticos es la desactivación de las zeolitas debido a la deposición de compuestos hidrocarbonados polinucleares de alto peso molecular que se denominan genéricamente coque, y que constituye un importante problema para la industria química y petroquímica (Guisnet y Magnoux, 2001). El coque también puede definirse de una forma general como compuestos de naturaleza carbonosa formados durante una reacción y que son los responsables de la desactivación.

a) Mecanismos de desactivación por coque

Rollman y Walsh (1979) fueron los primeros en establecer que la formación de coque es un proceso con selectividad de forma, que se encuentra controlado por las propiedades intrínsecas de la estructura porosa de la zeolita. Por tanto, la

desactivación de las zeolitas depende en gran medida de la estructura de ésta. Guisnet y Magnoux (1989) establecieron diferentes mecanismos de desactivación, estudiando el craqueo de *n*-heptano sobre zeolitas en forma ácida con diferentes estructuras.

Según estos autores se pueden distinguir dos mecanismos básicos de desactivación: (a) el envenenamiento o recubrimiento de centros activos y (b) el bloqueo de poros. En el caso del envenenamiento, se produce la desactivación de los centros activos de una cavidad o intersección de la zeolita como consecuencia de que en ésta se encuentra situada una molécula de coque. A su vez la desactivación de un centro activo de dicha cavidad puede producirse por dos causas, bien porque la molécula de coque se encuentra adsorbida reversible o irreversiblemente sobre ese centro en concreto (a-1) o bien porque el acceso a ese centro se encuentra limitada por la presencia de la molécula de coque en la cavidad (a-2). Mediante este mecanismo, la desactivación de la zeolita es limitada ya que sólo los centros activos localizados en esa cavidad o intersección se encuentran parcial o totalmente desactivados, no afectando a las demás cavidades.

El segundo mecanismo, el bloqueo de poros, hace referencia a la desactivación de los centros de cavidades e intersecciones en las que no se encuentra situada ninguna molécula de coque. Así el bloqueo de una cavidad anterior en la que sí se encuentra situada una molécula de coque, genera también el bloqueo de las siguientes cavidades en las que no hay moléculas de coque. En este mecanismo se incluyen dos opciones: el bloqueo de las cavidades contiguas (b-1) o la limitación del acceso a éstas (b-2). Mediante este mecanismo el efecto de las moléculas de coque sobre la desactivación es muy pronunciado, ya que una molécula de coque puede bloquear o limitar el acceso a gran cantidad de centros activos de distintas cavidades y canales.

En la figura 1.9 se presenta un diagrama de los mecanismos de desactivación explicados.

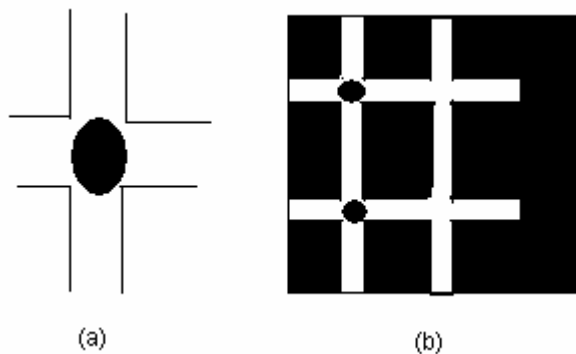


Figura 1.9 Mecanismos de desactivación: (a) recubrimiento de centros y (b) bloqueo de poros

En la figura 1.9 (a) la molécula de coque está limitando o bloqueando el acceso a los centros de la cavidad dónde está situada mientras que en el (b) las dos moléculas de coque se encuentran bloqueando o limitando el acceso a los centros de las cavidades dónde se encuentran situadas así como a los canales y las cavidades contiguas.

b) Factores determinantes en la desactivación por coque

A partir de los mecanismos de desactivación se deduce que la estructura porosa es un factor limitante en el proceso de desactivación de una zeolita, junto a otros tales como la acidez de ésta, el sistema de reacción y las condiciones de operación.

➤ Influencia de la estructura de la zeolita

Cuando las zeolitas presentan canales interconectados y no poseen cavidades “trampa” (grandes cavidades a las que se accede por estrechas aberturas), tales como las zeolitas tipo MFI y FAU, la desactivación se produce inicialmente mediante un “recubrimiento de centros” a bajos contenidos de coque, que va evolucionando hacia el “bloqueo de poros” a medida que el contenido en coque aumenta. Así, en el caso de la zeolita HZSM-5 la desactivación ocurre inicialmente por limitación y más tarde por bloqueo del acceso a los centros ácidos de las intersecciones entre canales en los que se encuentran las moléculas de coque, y por último, cuando se alcanzan altos niveles de coque, las moléculas situadas en la superficie externa de los cristales bloquean el acceso a los centros situados en las intersecciones o en los canales donde inicialmente no existían moléculas de coque. Además, en este caso como la fortaleza ácida de sus centros es homogénea, cuanto mayor sea el contenido en coque, mayor será el efecto de éste en la desactivación.

En el caso de las zeolitas que contienen grandes cavidades como la zeolita USY, ocurre la misma situación con el mecanismo de desactivación ya que su sistema de poros está constituido por cavidades interconectadas cuyos accesos son mayores que el tamaño de los reactivos y los productos, por lo que no tienen efecto “trampa”. Sin embargo, como sus centros ácidos presentan diferente fuerza, la situación es más compleja. Así, los centros ácidos más fuertes, que son los más activos, se desactivan en primer lugar, lo que implica que las primeras moléculas de coque presenten un gran poder de desactivación. A medida que el contenido en coque se incrementa, se produce una reducción de dicho poder de desactivación del coque debido a la disminución de la acidez de los centros. Por otra parte, el aumento en el contenido en coque genera un efecto contrapuesto por “bloqueo de poros”, aunque la disminución de la acidez de los centros presenta un efecto predominante.

Con zeolitas tales como la zeolita MOR, que presentan sistemas de canales unidireccionales no interconectados, o con zeolitas que poseen cavidades “trampa” tales como la zeolita ERI, la desactivación se produce siempre mediante los mecanismos de “bloqueo de poros” y por tanto el efecto de las moléculas de coque sobre la desactivación es muy pronunciado. De hecho, una molécula de coque situada en un largo canal de la zeolita MOR, es suficiente para bloquear el acceso de las moléculas del reactivo a todos los centros ácidos situados en dicho canal. De manera similar, las moléculas precursoras del coque atrapadas en el interior de cavidades cercanas a la superficie externa del cristal, limitan el acceso a los centros de esa cavidad y a los centros de las demás cavidades que se encuentran más interiores en el cristal (efecto trampa). Dichas moléculas reaccionan entre sí dando lugar a residuos carbonosos cada vez más pesados y la desactivación tiene lugar muy rápidamente. En ambos casos, los centros ácidos son inaccesibles y por tanto no llegan a ser desactivados.

➤ Influencia de la acidez de las zeolitas

Aparte de la estructura de la zeolita, que juega un papel fundamental en la formación de coque, existen otras características de las zeolitas a tener en cuenta tales como la densidad, distribución y fortaleza de los centros activos ácidos (generalmente los centros de Brönsted).

La influencia de la acidez es muy difícil de cuantificar de forma independiente de la debida a la estructura, ya que ambas se encuentran relacionadas. Existe una gran dificultad para obtener zeolitas con el mismo grado de acidez y diferentes estructuras que permitan estudiar los dos efectos por separado. A pesar de ello, a partir de estudios experimentales llevados a cabo por diferentes autores ha sido posible determinar unas reglas generales sobre el efecto de la acidez sobre la desactivación.

Por un lado, cuanto más fuertes sean los centros activos, más rápidamente se producen las etapas químicas y a su vez más pronunciada es la retención de los precursores de coque y de las moléculas de coque, por lo que la velocidad de coquización es mayor. Por otro lado, cuánto mayor sea la densidad de estos centros, más próximos se encontrarán estos centros entre sí, mayor número de etapas químicas sucesivas sufren las moléculas de reactante a lo largo de su recorrido difusional dentro de los cristales de la zeolita y más favorecidas se encontrarán las reacciones de condensación, por lo que más rápida será la velocidad de coquización.

➤ Influencia del sistema de reacción

Las características del sistema de reacción son: tipo y velocidad de las transformaciones principales y secundarias que sufren los reactivos; tamaño, forma y naturaleza de las moléculas de reactivos y productos; y características del reactor.

Con respecto al tamaño y forma de las moléculas, es muy importante considerar la relación entre el tamaño del poro de las zeolitas y el tamaño molecular de las moléculas de reactivo. Así, las zeolitas de poro pequeño presentan altas selectividades de forma y bajas velocidades de desactivación. Además, es muy importante considerar el concepto de selectividad de forma de intermedios, que se produce cuando los impedimentos estéricos que se encuentran alrededor de los centros activos inhiben la formación de intermedios voluminosos. La baja tendencia a la desactivación que presenta la zeolita HZSM-5 se debe a este tipo de selectividad de forma en el proceso de formación de coque. Como ya se ha comentado anteriormente, la zeolita HZSM-5 con un tamaño de poro medio y sin poseer grandes cavidades no permite la formación de coque mediante mecanismos bimoleculares.

Por otro lado, la naturaleza de las moléculas (reactivos y productos, ya sean principales o secundarios) es muy importante, ya que la formación de coque se produce rápidamente a partir de ciertas moléculas consideradas precursores de coque. Los principales hidrocarburos considerados precursores de coque son los alquenos, dienos y compuestos poliaromáticos. Estos compuestos reúnen al menos una de las siguientes condiciones: ser altamente reactivos o tener tendencia a quedar retenidos sobre la superficie del catalizador o en sus poros (figura 1.10). Esto último puede deberse: a efectos estéricos (las moléculas quedan atrapadas en la estructura de la zeolita), a una fuerte quimisorción sobre los centros activos o a una baja volatilidad (si el medio de reacción es gaseoso) o una baja solubilidad (si el medio de reacción es líquido). Así, la retención de los precursores de coque sobre la superficie externa suele deberse a una baja solubilidad o volatilidad de las moléculas. Estas tres posibilidades pueden darse de manera independiente o simultáneamente.

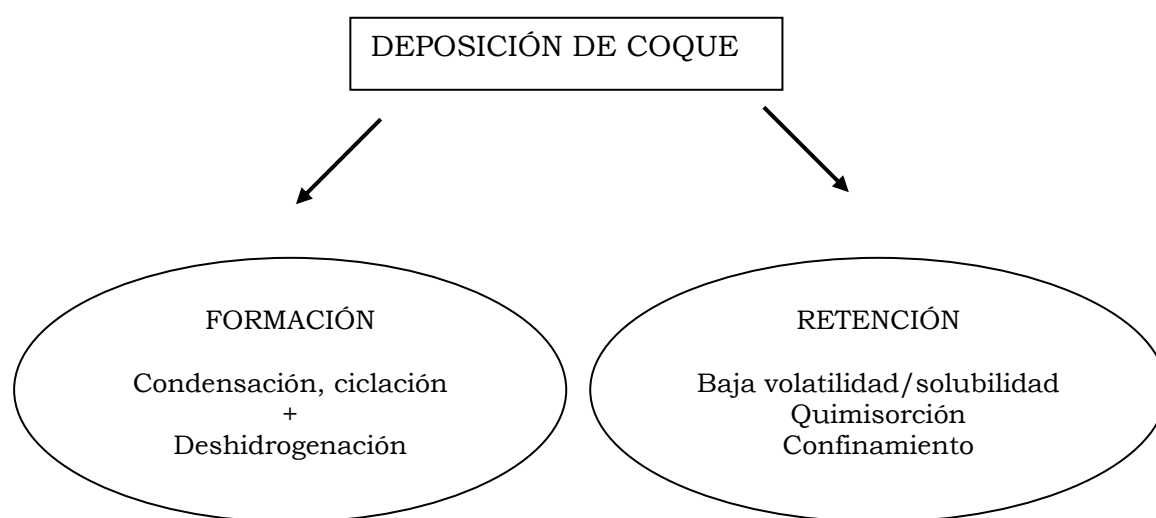


Figura 1.10 Deposición de coque sobre los catalizadores (basado en Guisnet y Magnoux, 2009)

Por un lado, los alquenos y dienos de cadena corta son altamente reactivos en presencia de catalizadores ácidos, sobre los cuales sufren rápidas reacciones de condensación (oligomerización, polimerización) dando lugar a productos pesados y polares que son fácilmente retenidos sobre la zeolita. Además, estos productos son lo suficientemente reactivos como para evolucionar a través de mecanismos unimoleculares tales como ciclaciones, así como bimoleculares de transferencia de hidrógeno, hacia la formación de moléculas de coque.

Por otro lado, las moléculas poliaromáticas son menos activas que los alquenos de cadena corta pero, debido a su tamaño y su polaridad (básica), quedan fuertemente retenidas sobre las zeolitas ácidas. Por tanto, su tiempo de contacto con los centros ácidos es prolongado, lo cual favorece su transformación en moléculas más pesadas que no pueden desorberse de la zeolita y que pueden considerarse como moléculas de coque.

Es esencial resaltar que para que se produzca la deposición de coque deben cumplirse ambas condiciones recogidas en la figura 1.10, la formación y la retención. La primera condición prevalece en la formación de coque a partir de alquenos y dienos, mientras que la segunda lo hace en la formación de coque a partir de poliaromáticos.

La formación de coque ocurre muy lentamente a partir de compuestos monoaromáticos sin sustituir, alcanos y naftenos, compuestos que se transforman con mayor dificultad en alquenos y poliaromáticos. La formación de moléculas precursoras de coque se convierte así en el paso determinante de la formación de coque. Desafortunadamente, los precursores de coque se producen a menudo como intermedios o productos de las reacciones tanto principales como secundarias.

➤ Influencia de las condiciones de operación

La velocidad de coquización depende de las condiciones de operación, en particular, de la temperatura de reacción. A su vez el efecto de la temperatura es diferente según sea el tipo de reactivo. Cuando las moléculas de reactivo son alquenos u otras moléculas definidas como precursores de coque, la velocidad de deposición de coque pasa por un mínimo según aumenta la temperatura de operación. Este complejo comportamiento puede explicarse considerando que la velocidad de deposición de coque depende tanto de la velocidad de las etapas químicas de formación como de la velocidad de extracción de precursores o moléculas de coque propiamente dichas, y que ambas etapas dependen de la temperatura. Sin embargo, cuando el reactivo está formado por moléculas poco reactivas en la formación de coque, tales como *n*-heptano, la velocidad de deposición de coque aumenta continuamente con la temperatura, según aumenta la formación de moléculas precursoras de coque, siendo la etapa determinante sólo la formación de coque. Es decir, cuando los reactivos no son propiamente moléculas precursoras de coque, el efecto de la temperatura sobre

la velocidad de coquización se basa en el efecto que presenta la temperatura sobre la formación de los precursores a partir de las moléculas de reactivo. Normalmente, la temperatura favorece la formación de éstos.

Además la temperatura de reacción presenta un efecto significativo sobre la composición del coque, de tal manera que es habitual clasificarlo en coque de baja temperatura (<200°C) y coque de alta temperatura (>350°C) (Guisnet y Magnoux, 2001).

A bajas temperaturas de reacción, independientemente de la naturaleza de los reactivos, los componentes del coque no son poliaromáticos. La formación de estos en estas condiciones se lleva a cabo principalmente mediante reacciones de condensación y reordenamiento, lo que explica que la composición del coque formado dependa en gran medida de los reactivos y productos de la reacción. En estas condiciones, la retención de las moléculas del coque sobre el catalizador se produce generalmente a causa de su fuerte adsorción o debido a su baja volatilidad o solubilidad.

A altas temperaturas de reacción, los depósitos carbonosos formados sobre los catalizadores ácidos presentan naturaleza poliaromática, y su composición es prácticamente independiente de la naturaleza del reactivo, aunque puede variar mucho en función del tamaño y la forma de los poros. La formación de dichos depósitos poliaromáticos implica reacciones con transferencia de hidrógeno, además de reacciones de condensación y reordenamiento.

Un esquema simplificado de la formación de coque a partir de diferentes reactivos de naturaleza hidrocarbonada se presenta en la figura 1.11.

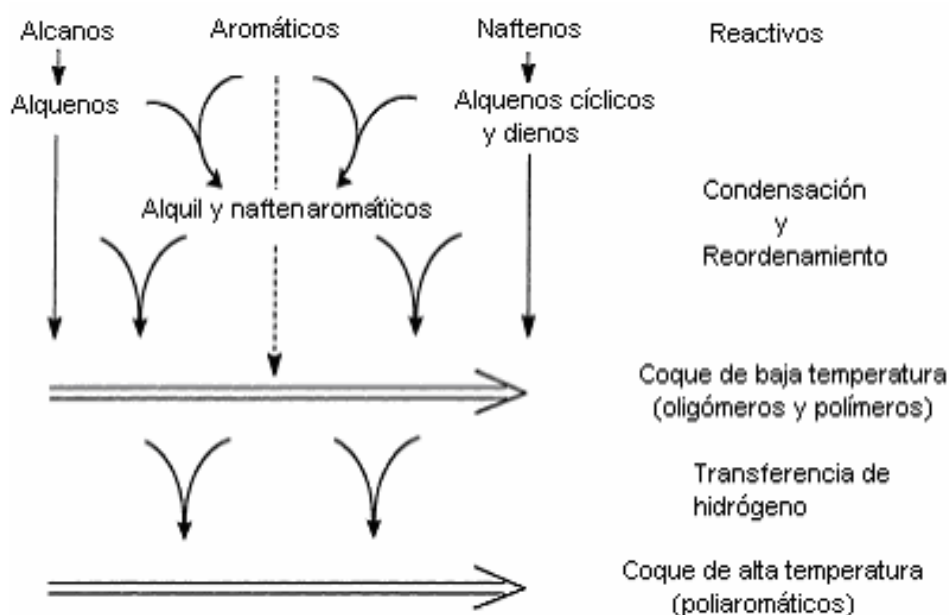


Figura 1.11 Formación de coque a partir de hidrocarburos sobre catalizadores ácidos (Guisnet y Magnoux, 2001)

Además de resumir las reacciones implicadas en la formación de los depósitos carbonosos a baja y alta temperatura, el esquema de la figura 1.8 muestra que la formación de moléculas de coque se lleva a cabo directamente a partir de especies insaturadas tales como alquenos, dienos y aromáticos, lo que se denomina “coquización primaria” pero en ningún caso a partir de alcanos o naftenos, proceso que a su vez se denomina “coquización secundaria”.

Aparte de la temperatura, es importante tener en cuenta el efecto de la presión. Guisnet y Magnoux (1997) afirman que la velocidad de coquización aumenta de manera general con la presión del reactivo. Además se ha demostrado que el uso de hidrógeno en la alimentación reduce la formación de coque, mejorando la estabilidad de la zeolita en reacciones ácidas típicas. Este efecto es generalmente más pronunciado cuando el hidrógeno se usa a alta presión o activado por una función metálica, ya que la formación de coque se reduce significativamente cuando el mecanismo pasa de ser ácido a bifuncional.

c) Estrategias para evitar la desactivación por coque

Para reducir la velocidad de coquización y por tanto la desactivación por coque, se pueden adoptar una serie de estrategias basadas en tres aspectos: la estructura porosa, la acidez de la zeolita y las condiciones de operación (figura 1.12).

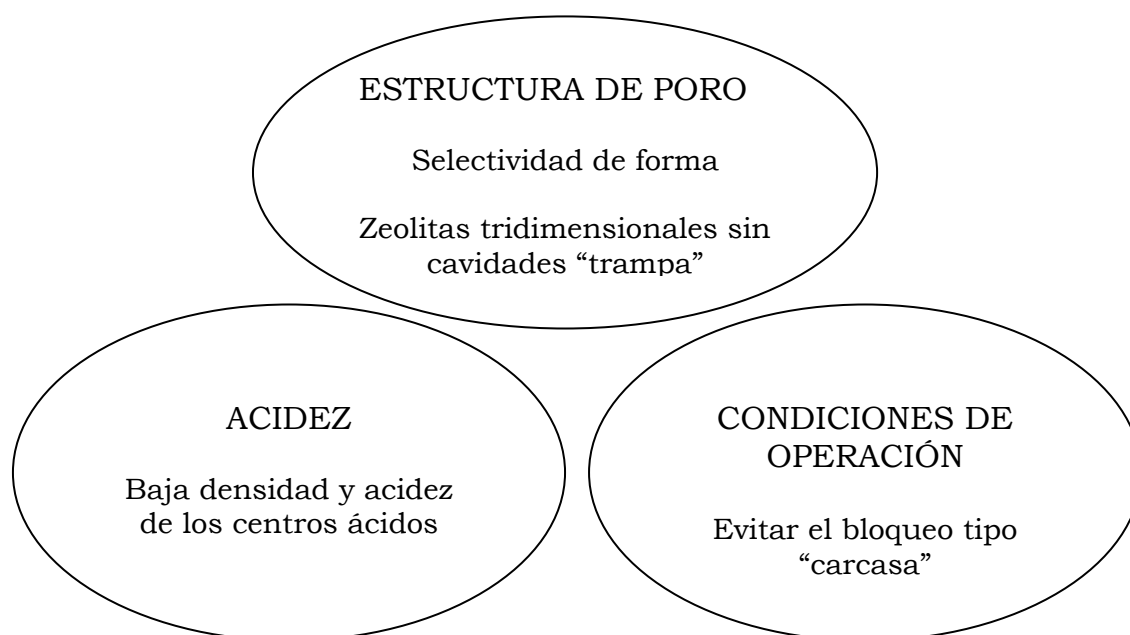


Figura 1.12 Estrategias para minimizar la desactivación por coque (Guisnet y Magnoux, 2009)

Con respecto a la estructura porosa de la zeolita, hay dos factores que pueden limitar la formación de coque. Por una parte, es posible emplear el efecto de selectividad de forma, disponiendo de suficiente espacio alrededor de los centros para que pueda llevarse a cabo la reacción deseada pero que no permita que se produzcan las reacciones de formación de coque.

Por otro parte, es necesario favorecer la desorción y extracción de las moléculas de coque formadas, para lo que es recomendable emplear zeolitas con canales interconectados y que no presenten cavidades “trampa”.

En relación con la acidez de la zeolita, es recomendable emplear una zeolita que presente una distribución homogénea de centros ácidos con fuerza y densidad mínima necesaria para llevar a cabo la formación selectiva de los productos deseados.

Por último, es muy importante la elección de las condiciones de operación adecuadas que eviten en la medida de lo posible la formación de los precursores de coque tipo alquenos y poliaromáticos, y que al mismo tiempo favorezcan la desorción de los precursores de coque.

Cuando se emplean condiciones muy severas que favorecen la rápida formación del coque y las moléculas de éste se depositan en la superficie de los cristales, éstas bloquean la difusión de las moléculas de reactivo a los centros ácidos situados en el interior de los cristales, provocando un gran efecto en la desactivación. A este fenómeno se le denomina bloqueo tipo “carcasa” o bloqueo de la boca del poro y debe intentarse evitarse.

d) Deposición de coque durante la desproporción de etilbenceno sobre zeolitas

En el caso de la reacción de desproporción de etilbenceno, objeto del presente trabajo, se han publicado varios trabajos relacionados con la deposición de coque.

Karge y col. (1988) realizaron ensayos a presión atmosférica empleando como alimento mezclas de etilbenceno-gas portador y demostraron que la deposición de coque aumenta con la temperatura, con la fracción molar de etilbenceno de la alimentación y con la acidez de la zeolita. En relación con la acidez, Niu y Hofmann (1995) trabajando a presión atmosférica con mezclas etilbenceno-nitrógeno sobre diferentes zeolitas determinaron que la tendencia a la desactivación no sólo depende de la relación Si/Al de la zeolita sino también de la relación entre centros ácidos de Lewis y centros ácidos de Brönsted. Además, Pradhan y col. (1999) empleando la zeolita HZSM-5 a presión atmosférica con mezclas de etilbenceno-hidrógeno, observaron que al aumentar la temperatura de reacción, la velocidad espacial o la concentración de la alimentación se incrementa la *para* selectividad. Esto puede deberse a la deposición preferente de las moléculas de coque sobre la superficie externa de los cristales de la zeolita, lo que pone de manifiesto la utilidad de la deposición de coque para la pasivación de la zeolita con miras a mejorar la selectividad de forma. Con respecto al mecanismo de deposición de coque, Niu y Hofmann (1996) describieron la extensión de las reacciones de desalquilación sobre la zeolita HZSM-5 a altas temperaturas, lo que según Huang y col. (2009), promueve la formación de

depósitos de coque. Las moléculas de etileno generadas en la desalquilación inician la formación de coque mediante oligomerización, originando anillos de seis carbonos que mediante reacciones de transferencia de hidrógeno conducen a la formación de aromáticos. Además, como producto de la desalquilación también se generan alcanos ligeros que sufren reacciones de craqueo.

1.3 TECNOLOGÍA SUPERCRÍTICA

Los fluidos supercríticos constituyen una gran oportunidad para descubrir una gran variedad de fenómenos químicos hasta ahora desconocidos en las fases convencionales. Aunque los fluidos supercríticos constituyen un asunto de creciente interés científico desde el pasado siglo, aún no se han explotado todas sus posibilidades.

Cualquier compuesto gaseoso se considera supercrítico cuando se comprime hasta una presión superior a la crítica, encontrándose también a una temperatura por encima de la crítica. Las propiedades de los fluidos supercríticos difieren de las propiedades de los gases y líquidos ordinarios, y se pueden ajustar a las necesidades del proceso mediante la variación de la temperatura y de la presión. Así, en las proximidades del punto crítico ($1,05-1,2 T_c$ y $0,9-2,0 P_c$), los fluidos son altamente compresibles, y tanto su densidad (y por tanto la solubilidad) como las propiedades de transporte pueden variarse continuamente desde los valores propios de los líquidos a los de los gases mediante variaciones en la presión relativamente pequeñas. Aún más importante es la posibilidad de disponer de combinaciones de propiedades óptimas, tales como densidades similares a las de los líquidos y propiedades de transporte próximas a las que poseen los gases, operando a ciertas presiones en la región cercana al punto crítico. Normalmente, se denomina región cercana al punto crítico a aquella zona sensible a la presión, tanto en condiciones sub como supercríticas. Es necesario señalar que la operación muy próxima a la temperatura crítica conlleva una excesiva sensibilidad de las propiedades del sistema con la presión, ya que la compresibilidad es infinita en el punto crítico, mientras que el efecto de la presión sobre las propiedades disminuye a medida que las isothermas se encuentran más alejadas de la isoterma crítica.

Por otro lado, el poder de solvatación es mucho menor que el de los fluidos convencionales, lo cual puede ser utilizado para generar *clusters* o agrupaciones moleculares únicas dentro de una fase homogénea. Tales fenómenos ya han sido caracterizados mediante estudios espectroscópicos, y se espera que permitan modificar la reactividad y la selectividad química.

Asimismo los fluidos supercríticos también presentan una serie de ventajas técnicas, que ya han sido explotadas en cromatografía y en ingeniería química, particularmente en una gran variedad de procesos de extracción y separación. Un ejemplo de implantación industrial de este tipo de procesos es el descafeinado de los granos de café mediante dióxido de carbono en condiciones cercanas a las

críticas. Sin embargo, dichas ventajas técnicas pueden también enfocarse al uso de los fluidos supercríticos como medio de reacción, de modo que empleando éstos se genera una única fase y se evitan las etapas de transferencia de materia entre fases que podrían ser limitantes, y por tanto se aumentan las velocidades de reacción.

Además, actualmente los procesos de fabricación a gran escala están afrontando un serio problema con el uso de los disolventes en relación con las cuestiones medioambientales. La regulación del uso de disolventes orgánicos peligrosos tales como hidrocarburos clorados se presenta cada vez más exigente y fuerza al desarrollo de medios de reacción económicos y medioambientalmente aceptables. En este contexto, el dióxido de carbono supercrítico, disponible con una temperatura crítica de 31°C y una presión crítica de 73 bar, presenta un excelente potencial para conseguir este objetivo, ya que no es tóxico ni inflamable, y además es abundante, económico, y respetuoso con el medio ambiente. Además, presenta alta solubilidad de compuestos orgánicos apolares, y su capacidad para disolver compuestos polares, iónicos o poliméricos, aunque limitada, puede incrementarse añadiendo pequeñas cantidades de un surfactante adecuado. Además debido a que el uso de dióxido de carbono facilita la separación de los reactivos, catalizadores y productos, puede utilizarse como sustituto de disolventes tradicionales menos respetuosos con el medio ambiente. Además del dióxido de carbono supercrítico, otros fluidos supercríticos presentan interesantes propiedades. A pesar de todas estas interesantes propiedades, el uso de los fluidos supercríticos en las síntesis orgánicas y las polimerizaciones continúa estando ampliamente inexplorado (Noyori, 1999).

1.3.1 Aplicación a las reacciones químicas

Durante las últimas décadas, los fluidos supercríticos tales como el dióxido de carbono y el agua supercrítica se han empleado para llevar a cabo una gran variedad de reacciones químicas homogéneas y heterogéneas. Algunas de las ventajas que presenta el uso de estos fluidos son la solubilización de ciertos reactivos inmiscibles en una única fase supercrítica, eliminando las resistencias debidas a las interfases, y una fácil separación del producto o del catalizador del medio de reacción mediante la reducción de la presión en una sólo etapa. Además, tanto el dióxido de carbono como el agua están considerados medios de reacción medioambientalmente respetuosos en comparación con otros medios orgánicos. Estas ventajas han sido aplicadas a diferentes tipos de reacciones tales como oxidaciones, hidrogenaciones, hidroformilaciones, alquilaciones, polimerizaciones y síntesis de Fisher-Tropsch (Subramaniam, 2001).

A continuación se resumen las ventajas del uso de los fluidos supercríticos como medio de reacción en sistemas catalíticos heterogéneos (Baiker, 1999):

- Mejora de la velocidad de reacción

La mejora de la velocidad de reacción se debe en parte al efecto termodinámico de la presión sobre la constante cinética que se basa en la diferencia entre los volúmenes parciales de intermedios de reacción y reactivos, y también a causas como la elevada solubilidad del reactivo o la mejora en la transferencia de materia.

- Control de la selectividad

Existen diferentes posibilidades de controlar la selectividad usando los fluidos supercríticos. En el caso de un sistema de reacciones en paralelo es posible que el efecto de la presión sobre las reacciones integrantes sea diferente, de forma que mediante un aumento en la presión puede favorecerse una de las reacciones. Otro modo de controlar la selectividad de la reacción se basa en el hecho que en condiciones supercríticas la mezcla de reacción puede encontrarse en una única fase, lo que permite un control único de los parámetros de la reacción tales como la temperatura, presión y las concentraciones. Sin embargo, en condiciones subcríticas esto no es posible ya que el comportamiento de las distintas fases presentes con los parámetros de la reacción mencionados puede ser diferente. Por último, otras posibilidades para controlar la selectividad se encuentran ligadas a la posibilidad de modificar la interacción entre el soluto y el disolvente, o entre los posibles cosolventes y el intermedio de reacción o el producto con el fin de alterar las velocidades de reacción y la distribución de los productos.

- Mejora de la transferencia de materia y de calor

En la región supercrítica las difusividades son mayores y las viscosidades menores que las de los líquidos. A consecuencia de esto, las reacciones que en fase líquida se encuentran controladas por la transferencia de materia pueden ser aceleradas empleando condiciones supercríticas. Además, los fluidos supercríticos poseen conductividades térmicas significativamente mayores que los gases y en consecuencia la transferencia de calor se encuentra favorecida en este medio. Este efecto puede utilizarse para un mejor control de la temperatura en procesos altamente exotérmicos.

- Aumento de la vida del catalizador y regeneración de catalizadores

Los fluidos supercríticos poseen un mayor poder disolvente que los gases frente a los compuestos orgánicos pesados que pueden actuar como precursores de coque y provocar la desactivación de los catalizadores. Esta desactivación se puede evitar cambiando el medio de reacción desde la fase gas a la fase supercrítica. Además la mejora en la difusividad en condiciones supercríticas puede facilitar la salida de los precursores de coque de la superficie externa del catalizador. Asimismo la regeneración de los catalizadores ya desactivados por

formación de coque puede llevarse a cabo extrayendo los depósitos carbonosos de la superficie del catalizador con un fluido supercrítico.

- Fácil separación de reactivos y productos

El efecto de la presión sobre la solubilidad de los solutos cerca del punto crítico permite la fácil precipitación del producto, si es menos soluble que los reactivos. Esto se usa como ventaja en la polimerización de etileno, donde los polímeros precipitan en la solución supercrítica cuando alcanza un cierto peso molecular, correspondiente al límite de solubilidad. En una reacción limitada por el equilibrio, retirar continuamente el producto favorece la conversión. Inversamente, una ligera disminución en la presión tras pasar por el reactor haría precipitar el reactivo que no ha reaccionado permitiendo su recirculación. La misma estrategia es también aplicable para la separación del producto del reactivo.

- Intensificación del proceso

Las mayores velocidades de reacción y la facilidad en la separación del producto permiten el diseño de reactores continuos, de tamaños considerablemente menores que los requeridos para reactores que operan en condiciones convencionales. Esta oportunidad proporciona interesantes ventajas relativas a la seguridad del proceso y al requerimiento de espacio de las plantas químicas.

1.3.2 Desproporción de etilbenceno sobre zeolitas en condiciones supercríticas

La aplicación de la tecnología supercrítica a la reacción de desproporción de etilbenceno sobre zeolitas se puede estudiar desde dos puntos de vista. Por un lado, en relación con la mejora de la actividad catalítica, y por otro en relación con la limitación de la desactivación o mejora del proceso de regeneración de los catalizadores.

a) Efecto sobre la actividad

Niu y Hofmann (1996) realizaron un estudio comparativo de la reacción en fase supercrítica respecto a fase gas (1 bar) utilizando distintas zeolitas ácidas, que puso de manifiesto que las conversiones alcanzadas en el caso de la zeolita USY en condiciones supercríticas eran más elevadas, mientras que empleando zeolita ZSM-5 se obtenía el resultado contrario. Este comportamiento fue atribuido por los autores al diferente caudal de alimentación empleado, ya que los experimentos realizados en condiciones supercríticas se llevaron a cabo con un mayor caudal que los experimentos realizados en fase gas, es decir, se emplearon dos tiempos de contacto distintos, lo que hace que no se pueda concluir que el empleo de fluidos supercríticos mejore la actividad conseguida en fase gas.

b) Efecto sobre la desactivación y regeneración de los catalizadores

Los mismos autores (Niu y Hofmann, 1997) estudiaron la desactivación de las zeolitas empleadas en la desproporción de etilbenceno en condiciones supercríticas y propusieron un modelo cinético. A partir del valor estimado de la energía de desactivación, que resultó ser alto, y del orden de la reacción de desactivación, que a su vez resultó ser pequeño, dedujeron que el catalizador se desactiva más lentamente cuando se emplean condiciones de operación supercríticas que en condiciones atmosféricas. Niu y Hofmann justifican estos resultados considerando que la capacidad de extracción de coque aumenta con la presión a causa de los cambios en las propiedades físico-químicas del medio de reacción. A este fenómeno se le conoce como regeneración *in-situ* y fue introducido por primera vez por Tiltscher y col. (1981), que, estudiando la isomerización de 1-hexeno sobre alúmina, demostraron que era posible extraer *in situ* subproductos pesados de naturaleza hidrocarbonada empleando medios de reacción supercríticos y de esta manera mantener la actividad del catalizador. Este proceso pretende sustituir al proceso convencional de regeneración que se lleva a cabo generalmente mediante tratamientos oxidativos a temperaturas elevadas y que presenta ciertos inconvenientes derivados de la formación de agua en la combustión del coque que da lugar a desaluminización y alteración de la estructura zeolítica.

Posteriormente Manos y Hofmann (1991) observaron que no es posible la completa reactivación mediante condiciones supercríticas de un catalizador previamente desactivado ya que sólo los precursores de coque, y no el coque evolucionado, podían disolverse en el medio supercrítico. Baptist-Nguyen y Subramaniam (1992) proponen un modelo de poro único que predice que existe una densidad óptima dentro de la fase supercrítica donde la actividad del catalizador se maximiza. Según Subramaniam (2001), cuando el medio de reacción se encuentra en fase gas, pocas moléculas de los oligómeros formados a partir del etileno se desorben de la superficie del catalizador, provocando la acumulación de éstos en los poros, que sufrirán una posterior transformación en coque. Sin embargo, cuando la reacción se produce en fase líquida, los oligómeros se solubilizan en el medio de reacción, pero las limitaciones a la difusión en el poro dificultan su transporte hacia el exterior del catalizador. Por tanto, las condiciones óptimas deben corresponder a una densidad cercana a la de los líquidos para solubilizar los oligómeros precursores de coque y a unas propiedades de transporte cercanas a las de los gases para transportar de manera efectiva los oligómeros fuera de los poros (figura 1.13). Como ya se ha mencionado, en las proximidades del punto crítico es posible ajustar el valor de las propiedades del medio modificando la presión, para obtener la combinación óptima con el fin de evitar la deposición de coque. Este último autor (Subramaniam, 1998) patentó un procedimiento para reducir la desactivación por coque en procesos que emplean catalizadores ácidos, basado en el empleo de temperaturas de reacción que se encuentren entre 1 y 1,2 veces la temperatura

crítica y una presiones situadas entre la crítica y la necesaria para alcanzar densidades del medio de reacción superiores a $0,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

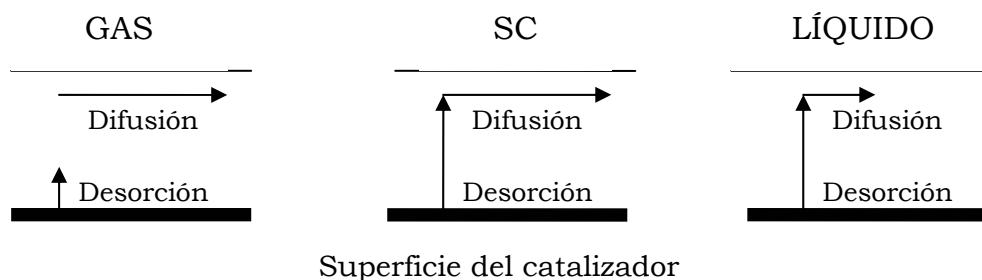


Figura 1.13 Extracción *in situ* de los precursores del coque en condiciones sub y supercríticas (Yokota y Fujimoto, 1991)

Petkovic y col. (2004) también estudiaron la extracción de coque en condiciones supercríticas y obtuvieron similares resultados con zeolitas USY desactivadas en la alquilación 1-butenio/isobutano, que fueron regeneradas mediante ciclos con tratamientos intermedios con isobutano supercrítico. Los catalizadores recuperaban la mayor parte de su volumen microporoso inicial excepto aquellos que se encontraban altamente desactivados por moléculas muy condensadas. Posteriormente, determinaron que estos resultados se debían a la estructura porosa de la zeolita, que afecta notablemente tanto a la deposición como a la extracción de las moléculas de coque mediante el empleo de fluidos supercríticos (Petkovic, 2005).

1.4 OBJETIVOS

Debido a la problemática expuesta en los apartados anteriores en relación a la necesidad de obtener un catalizador activo, *p*-selectivo y estable frente a la desactivación, se estudiarán en profundidad las posibilidades de la aplicación de la tecnología supercrítica al proceso de desproporción de etilbenceno sobre zeolita HZSM-5, como modelo representativo de sistemas heterogéneos ácidos, con los siguientes objetivos:

- Estudio del efecto de las variables de operación (temperatura, presión, tiempo de contacto y tiempo de operación) sobre la actividad y selectividad de la reacción en condiciones sub y supercríticas. En el caso de la operación en condiciones supercríticas, también se realizará un estudio de la influencia del uso de diluyentes como el dióxido de carbono supercrítico.

- Estudio del efecto de las variables de operación sobre la desactivación y regeneración *in situ* de la zeolita HZSM-5 empleada en la desproporción a partir de la caracterización del coque depositado sobre ésta en reacciones efectuadas en diferentes condiciones de temperatura y presión, es decir, en condiciones sub y supercríticas.

El estudio se llevará a cabo con tres materiales: zeolita HZSM-5 comercial en polvo, aglomerada con alúmina, y aglomerada y modificada mediante deposición de silicio en fase vapor. El material comercial se ha empleado en el estudio para evitar el efecto de las variaciones en el material debidas a la síntesis. Además, el empleo de cualquier catalizador en el ámbito industrial requiere la aglomeración a fin de evitar pérdidas de presión en el lecho. Por último, puesto que el parámetro de especial interés es la *p*-selectividad se ha modificado el material con el fin de mejorarla.

2. INSTALACIONES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

2. INSTALACIONES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES _____

Este apartado se ha subdividido en tres bloques. El primero, relativo a los métodos de preparación de los catalizadores basados en zeolita HZSM-5, empleados en los ensayos de desproporción. El segundo, hace referencia al procedimiento experimental utilizado en los ensayos catalíticos de desproporción, mientras que en el último se explican las técnicas empleadas para la caracterización de los catalizadores.

Los materiales empleados en los distintos procedimientos experimentales se muestran en el apartado 7.1.

2.1 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR HZSM-5 _____

La zeolita HZSM-5 de partida consiste en una zeolita comercial en polvo suministrada por Zeocat, de naturaleza nanocristalina y con una relación Si/Al de 13. En la figura 3.1 se muestra una microfotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de los cristales de la zeolita comercial, en los que se aprecia que los cristales de la zeolita presentan un tamaño inferior a 1 μm y se encuentran libres o formando aglomerados con tamaños comprendidos entre 3 y 5 μm .

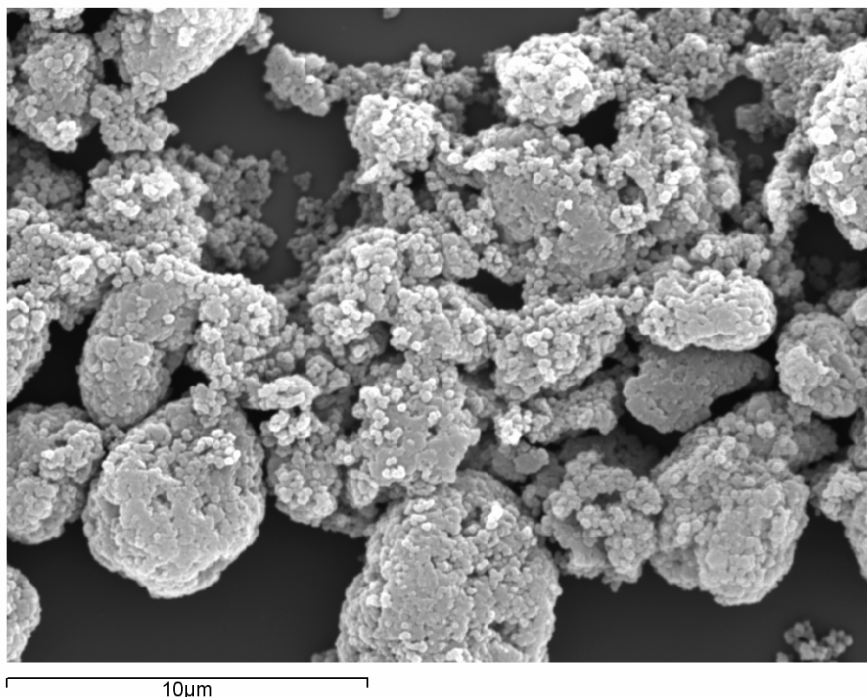


Figura 3.1 Microfotografía SEM de la zeolita HZSM-5 comercial

La preparación del catalizador consta de tres etapas: la activación de la zeolita mediante calcinación, su aglomeración y su modificación química superficial.

2.1.1 Calcinación del catalizador

La etapa de calcinación del catalizador tiene varios objetivos entre los que destacan la activación de los centros activos, la eliminación de posibles restos del promotor de la estructura, la eliminación de moléculas adsorbidas y la estabilización térmica. La calcinación del catalizador se realiza tras cada una de las etapas de modificación o transformación de su superficie y previamente a su empleo en la reacción.

Para llevar a cabo la calcinación se ha empleado una mufla convencional. El proceso de calcinación consiste en someter a la zeolita a un calentamiento a una velocidad de $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta 550°C , seguido de una etapa isoterma a dicha temperatura durante 5 horas en atmósfera oxidante.

2.1.2 Aglomeración del catalizador

El proceso de aglomeración del catalizador tiene como objetivo el aumento de tamaño de las partículas de catalizador a fin de facilitar el empleo del mismo en un lecho catalítico ya que se reduce la pérdida de presión generada en el lecho. Se lleva a cabo siguiendo un procedimiento desarrollado anteriormente (Águeda, 2006) y optimizado para esta zeolita en concreto, a través de una serie de etapas que se esquematizan en la figura 3.2.

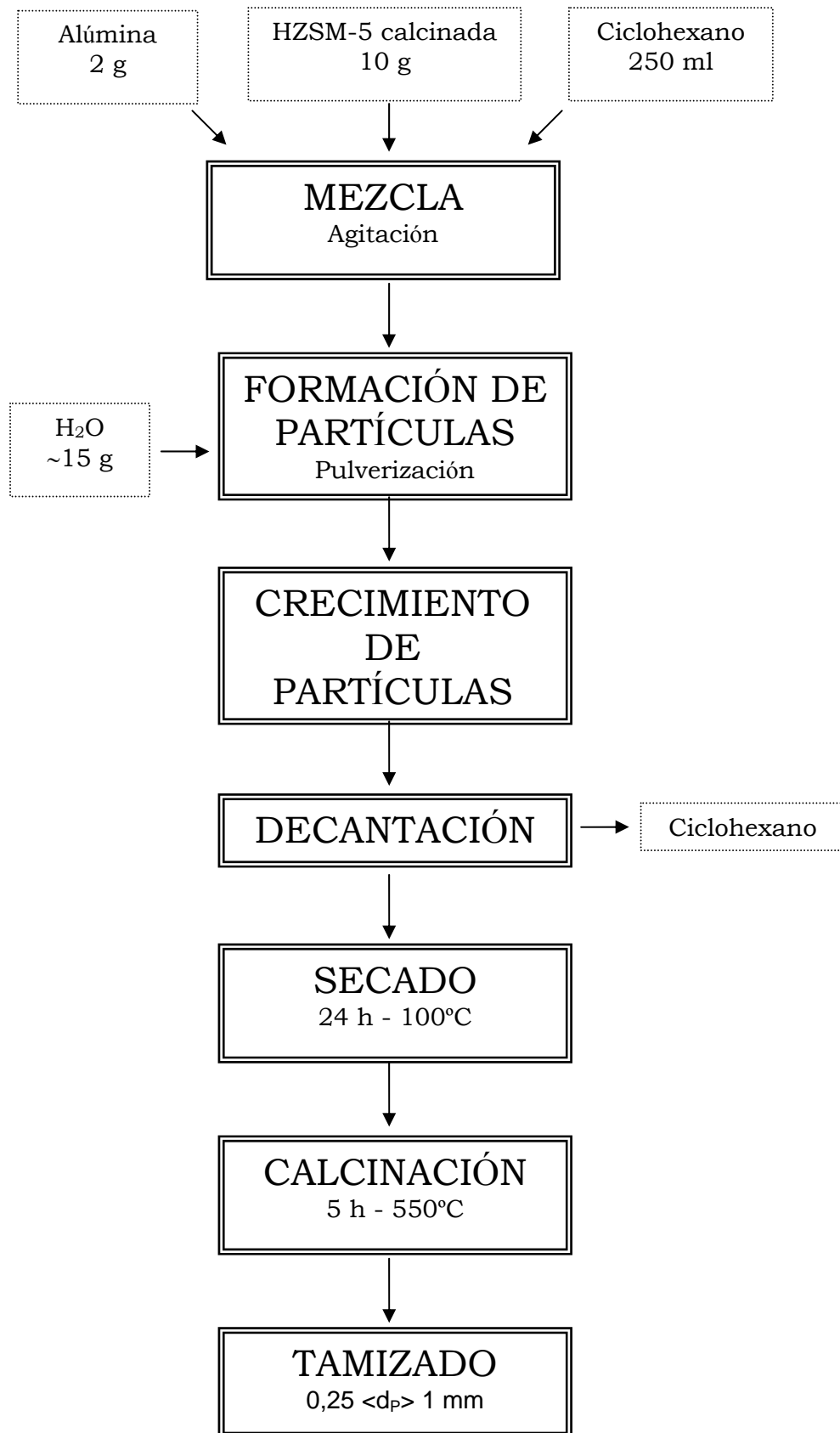


Figura 3.2 Etapas del proceso de aglomeración

La etapa de mezcla consiste en poner en suspensión el material a aglomerar, la zeolita HZSM-5 y la alúmina (aglomerante) en ciclohexano. Esta primera etapa se lleva a cabo en un reactor de vidrio semiesférico provisto de un agitador de hélice.

En la siguiente etapa, la formación de partículas esféricas se consigue mediante la pulverización progresiva de agua destilada (cosolvente) sobre la mezcla inicial en constante agitación, provocando la aparición de núcleos que van aumentando de tamaño. La cantidad añadida de agua depende del tamaño de partícula que se quiera conseguir.

La etapa de crecimiento consiste en mantener la suspensión de las partículas formadas en el ciclohexano en continua agitación durante un tiempo determinado, el cual también es función del tamaño que se desee conseguir. Esta etapa se lleva a cabo en un reactor esférico de vidrio agitado en un rotavapor Büchi RE 111.

Tras la decantación y el secado, las partículas obtenidas se someten a la etapa final de calcinación, siguiendo el procedimiento expuesto en el apartado 3.1.1.

2.1.3 Modificación química superficial del catalizador en fase vapor

La modificación química superficial consiste en la deposición química de silicio sobre la superficie externa del catalizador, con el objetivo de mejorar la *p*-selectividad.

En la figura 3.3 se esquematiza la instalación empleada para la deposición química en fase vapor.

La instalación consta de dos zonas:

- Zona de preparación de la alimentación al reactor.

Una corriente de nitrógeno procedente de una botella a presión cuyo caudal es controlado por un caudalímetro, puede alimentarse mediante las válvulas V-1 y V-2 directamente al reactor o bien desviarse hacia un burbujeador (1) que contiene el agente modificador (TEOS o TMOS), en el que la corriente de nitrógeno se satura a la temperatura ambiente del laboratorio (aproximadamente 25 °C).

- Zona de reacción.

La corriente saturada en el agente modificador se introduce en flujo descendente en el reactor (2), un lecho cilíndrico de vidrio de 34 mm de diámetro en el que la zeolita aglomerada a modificar se soporta sobre una placa porosa.

Este reactor se encuentra rodeado de un horno cilíndrico (3). La temperatura de la reacción se mide mediante un termopar situado dentro del horno a la altura de la placa y se controla mediante un controlador PID.

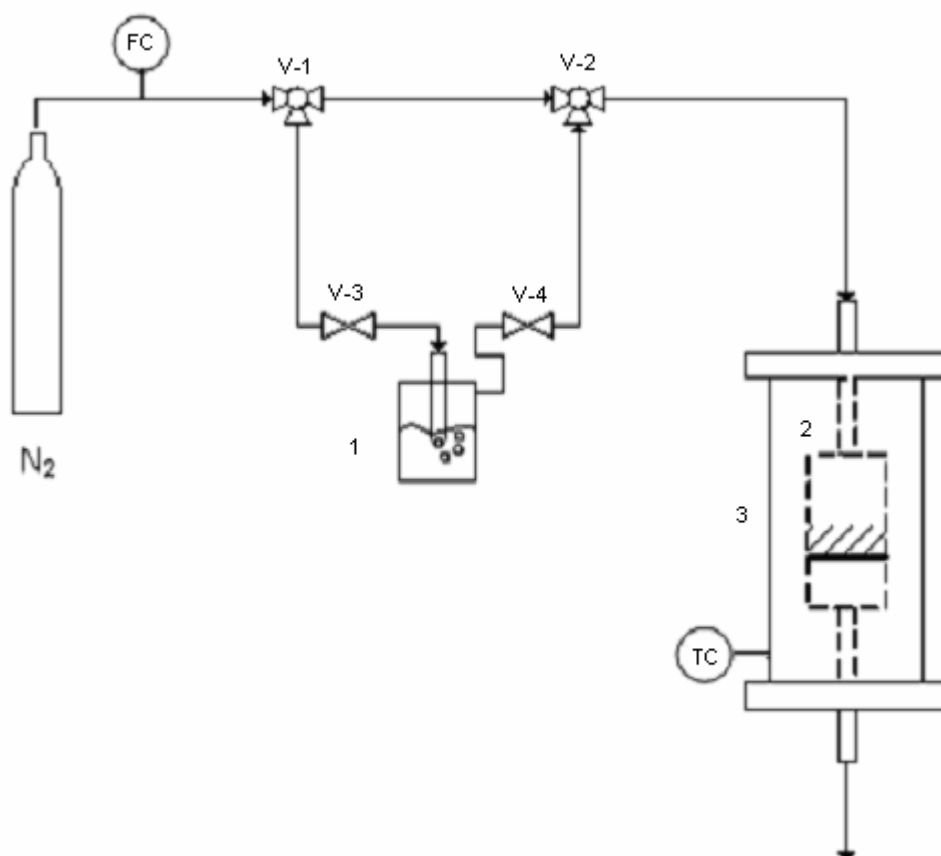


Figura 3.3 Esquema de instalación experimental para la modificación

En la figura 3.4 se muestra el esquema de las etapas del procedimiento llevado a cabo en la instalación experimental para la modificación química del catalizador.

Las primeras etapas del procedimiento son las etapas de preparación de la reacción, la cual se lleva a cabo con un determinado caudal de N_2 saturado en el agente modificador, a una temperatura de deposición y durante el tiempo de operación elegido. Tras la modificación, la zeolita se somete a una etapa final de calcinación llevada a cabo en las condiciones expuestas en el apartado 3.1.1.

En algunos casos, resulta más conveniente llevar a cabo el proceso en ciclos, es decir, repitiendo todas las etapas.

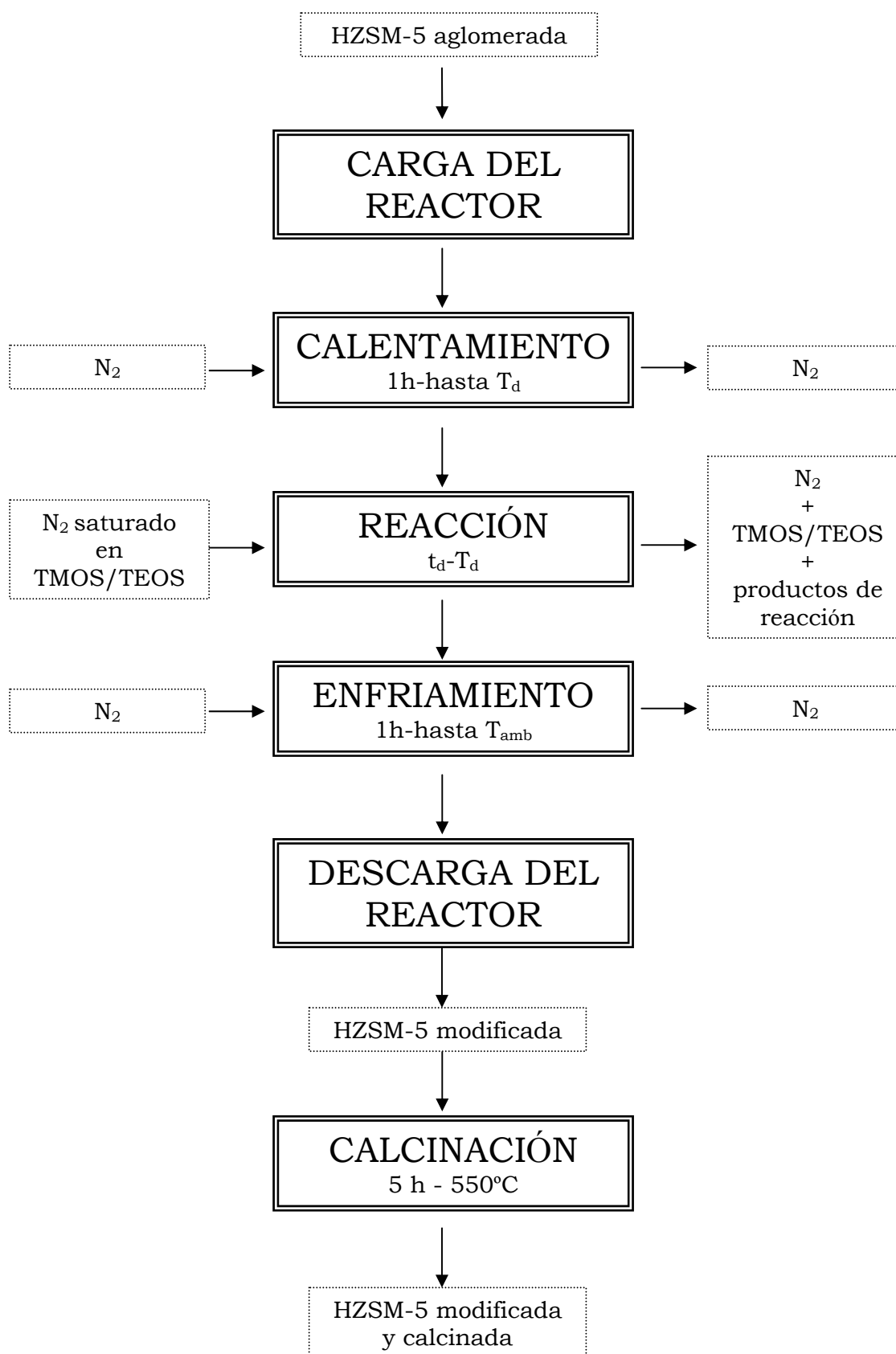


Figura 3.4 Etapas del procedimiento para la modificación de HZSM-5

2.2 ENSAYOS DE DESPROPORCIÓN DE ETILBENCENO

Los ensayos catalíticos se han realizado empleando como catalizador zeolita HZSM-5 en polvo, aglomerada y aglomerada-modificada (tabla 3.1).

Tabla 3.1 Catalizadores empleados en los ensayos catalíticos de desproporción

Material	Estado	Proceso de obtención	Características
HZSM-5 calcinada	Polvo	Comercial (ZEOcat PZ-2/25 H)	Si/Al = 13 Nanocristalina
HZSM-5 aglomerada	Aglomerada	Aglomeración con alúmina	Si/Al = 8,4 0,25 < d _p < 1 mm
HZSM-5 modificada	Aglomerada	Modificación por deposición de sílice	Si/Al = 10,1 0,25 < d _p < 1 mm

La desproporción de etilbenceno se ha llevado a cabo con el reactivo puro, etilbenceno, excepto en una serie de experimentos realizados en condiciones supercríticas en los que además se ha empleado dióxido de carbono como diluyente, con objeto de modificar las propiedades del medio y estudiar su efecto.

En la figura 3.6 se muestra la instalación empleada en los ensayos de desproporción. Se trata de una instalación que opera en continuo, construida en acero inoxidable, y que permite operar en condiciones severas de presión y temperatura. Consta fundamentalmente de tres partes: la zona de alimentación, la zona de reacción y la zona de muestreo y análisis.

- Zona de alimentación

El etilbenceno y el dióxido de carbono se alimentan a la instalación mediante dos bombas de pistón Wilson modelo 307, que permiten variar el caudal alimentado entre 0 y 5 cm³·min⁻¹. En el caso del dióxido de carbono, éste se alimenta desde una botella a presión donde se encuentra líquido, atravesando una etapa de enfriamiento previa a su impulsión mediante una bomba provista de un cabezal refrigerado. Por otro lado, el nitrógeno se alimenta a la instalación directamente de la botella a alta presión mediante un controlador de caudal de Brooks Instruments.

Mediante una válvula de corte y una de tres vías (V-1 y V-2) podemos seleccionar los compuestos alimentados, en función de la etapa del ensayo, normalmente: nitrógeno o etilbenceno o etilbenceno-dióxido de carbono.

A continuación, la corriente pasa a través del precalentador, que consiste en un horno en cuyo interior la conducción se encuentra arrollada para aumentar el tiempo de residencia y se intercala un mezclador estático con el objetivo de homogeneizar las mezclas de compuestos. A partir del mezclador, todas las conducciones se encuentran termostatizadas mediante resistencias eléctricas, para evitar puntos fríos en las conducciones y posibles condensaciones.

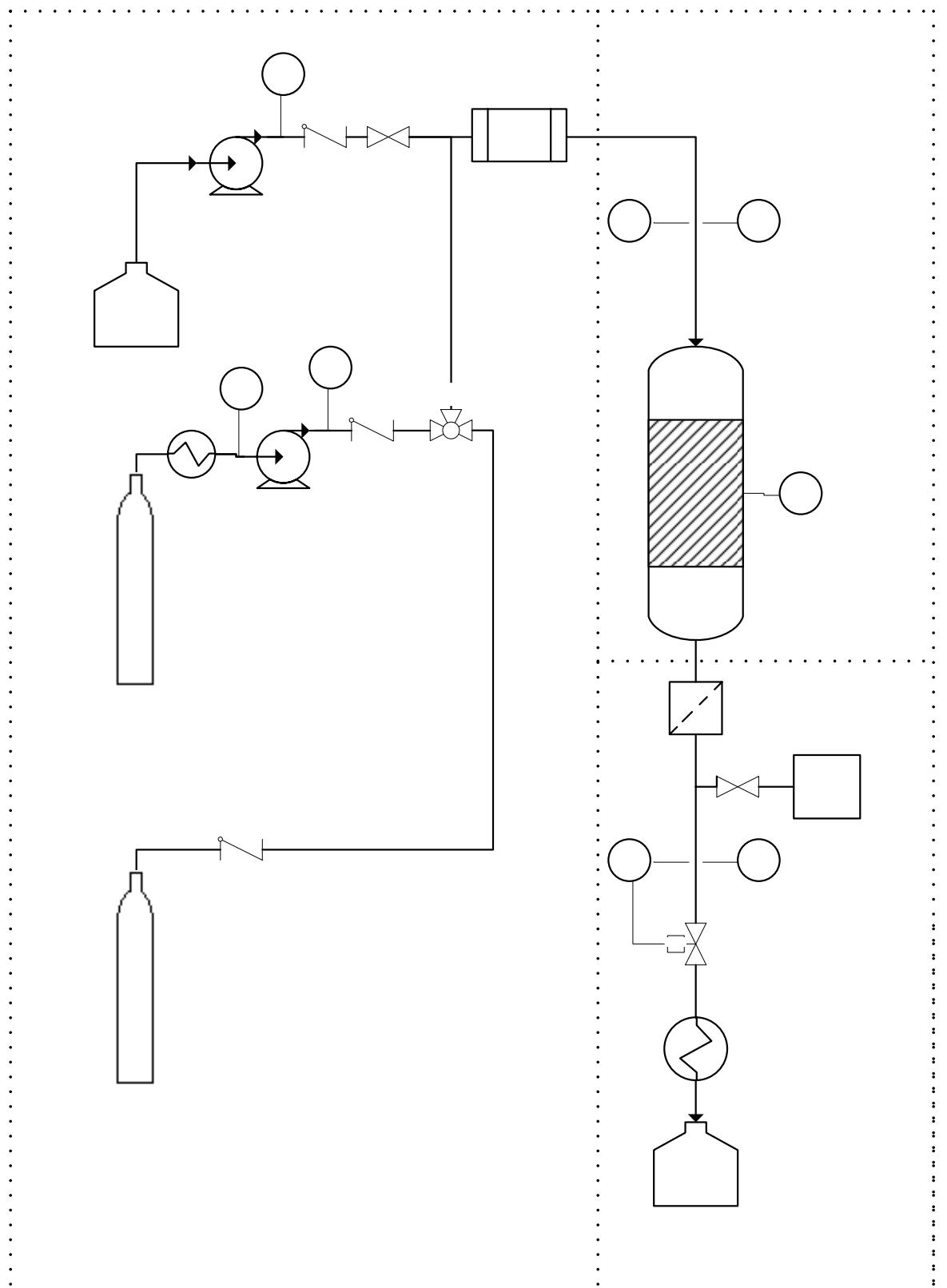


Figura 3.5 Instalación experimental empleada en los ensayos de desproporción

- Zona de reacción

El reactor consiste en un tubo de acero inoxidable de 17 mm de diámetro interno que contiene una placa porosa metálica para soportar el catalizador. El volumen del reactor que no se encuentra ocupado por el catalizador, contiene cilindros de vidrio para reducir los volúmenes muertos.

La temperatura del reactor se mide mediante un termopar tipo K que se dispone axialmente en el reactor a la altura del lecho del catalizador. Dicha temperatura se alcanza mediante un horno eléctrico que se encuentra rodeando al reactor, y es controlada mediante un controlador tipo PID marca TOHO.

Tras el reactor, la corriente pasa a través de un filtro metálico de 3 μm , para retener posibles arrastres del catalizador.

- Zona de muestreo y análisis

El muestreo puede llevarse a cabo por dos procedimientos. El primer procedimiento de muestreo se realiza mediante una válvula de inyección RolsiTM (V-3) que se encuentra situada inmediatamente después del reactor y tras el filtro. Esta válvula permite el muestreo en línea de fluidos a alta presión (hasta 600 bar) y su posterior análisis mediante cromatografía de gases, ya que la válvula presenta un sistema de calefacción incorporado, que vaporiza instantáneamente la muestra para que sea arrastrada hasta el cromatógrafo.

A continuación, se encuentra la válvula de control de presión de la instalación (V-4) que se encuentra conectada con un controlador PID de marca TOHO. Al pasar esta válvula, la corriente se despresuriza y pasa por un condensador con el objetivo de poder tomar una muestra líquida. En este punto se realiza el muestreo según el segundo procedimiento, que presenta ciertos inconvenientes en el caso de los ensayos en los que se emplea una gran cantidad de dióxido de carbono como diluyente, debido a que tras el proceso de condensación, el dióxido de carbono (fase gaseosa) puede arrastrar parte de los compuestos más volátiles.

El análisis de las muestras recogidas por cualquiera de los dos métodos se lleva a cabo mediante un cromatógrafo de gases Varian CP-3800. La separación de los compuestos de la mezcla producto se efectúa mediante una columna capilar SupraWax-280 de 60 m de longitud y 0,32 mm de diámetro interno, especialmente recomendada para separar isómeros, en este caso, los isómeros *orto*, *meta* y *para* del dietilbenceno. Posteriormente, los compuestos son cuantificados mediante un detector de ionización de llama.

En la figura 3.6 se muestra el esquema del procedimiento llevado a cabo en la realización de los ensayos catalíticos de desproporción de etilbenceno.

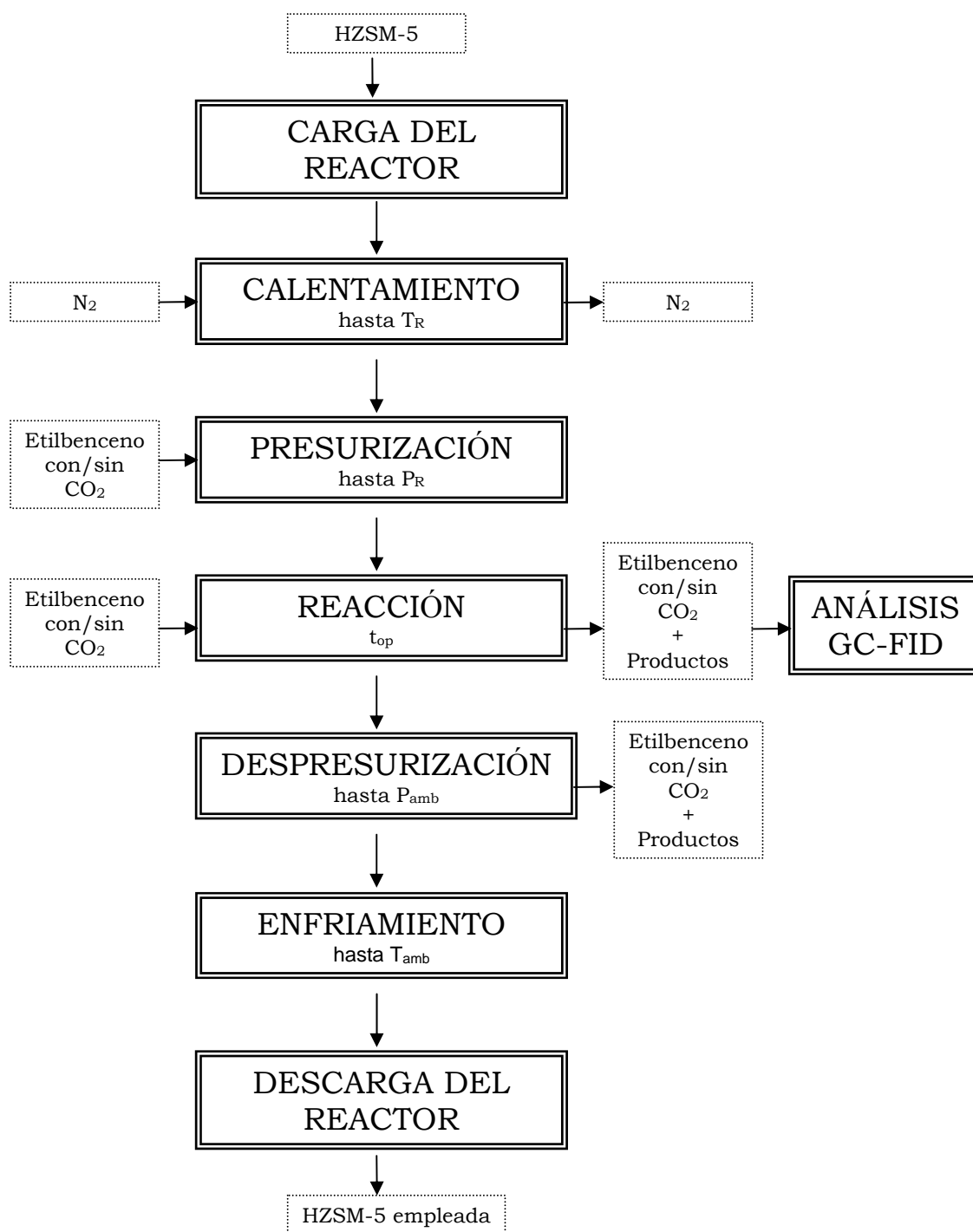


Figura 3.6 Etapas del procedimiento experimental de los ensayos catalíticos

Se comienza cargando el reactor con la masa de catalizador elegida, que se soporta sobre la placa porosa que posee el reactor situándolo entre dos capas de lana de cuarzo. Posteriormente se procede a calentar el reactor hasta la temperatura de reacción a la vez que se hace pasar nitrógeno por las conducciones. En esta etapa se conectan también las resistencias eléctricas que termostatan las conducciones y la calefacción del precalentador. Tras alcanzar la temperatura requerida para la reacción, se procede a la presurización de la instalación hasta la presión requerida, alimentando la mezcla reaccionante con

un caudal elevado (etilbenceno o etilbenceno diluido en dióxido de carbono) y actuando sobre la válvula de control de presión de la instalación. Tras haber alcanzado las condiciones de presión y temperatura adecuadas para la reacción, se ajusta el caudal prefijado para la mezcla reaccionante y comienza el ensayo catalítico propiamente dicho, que durará un tiempo de operación determinado. Durante el mismo, se toman las muestras requeridas que se analizan por cromatografía de gases. Transcurrido el tiempo de operación, se detienen las bombas y se procede a despresurizar la instalación, abriendo totalmente la válvula de control de presión. Tras la despresurización se espera a que la instalación se enfríe hasta la temperatura ambiente, y se descarga el catalizador empleado, posteriormente caracterizado.

El análisis cromatográfico se efectuó en las condiciones mostradas en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Método cromatográfico para análisis de productos

T_{inyector}	250°C
Q_{He}	2,5 ml·min ⁻¹
$T_{\text{inicial horno columna}}$	130 °C
$T_{\text{isotermo horno columna}}$	16 min
$V_{\text{calentamiento horno columna}}$	30°C·min ⁻¹
$T_{\text{final horno columna}}$	250°C
T_{detector}	300°C

A partir del análisis de las muestras se obtiene la distribución de productos obtenidos y es posible calcular los parámetros de la reacción según las definiciones que se muestran a continuación:

- Conversión de etilbenceno (X_{EB}):

$$X_{\text{EB}} = \frac{n_{\text{EB}0} - n_{\text{EB}}}{n_{\text{EB}0}} \quad [3.1]$$

- Rendimiento hacia dietilbenceno (Y_{DEB}), que incluye la mezcla de los isómeros *orto*-, *meta*- y *para*-dietilbenceno obtenidos:

$$Y_{\text{DEB}} = \frac{2 \cdot n_{\text{DEB}}}{n_{\text{EB}0}} \quad [3.2]$$

- Selectividad hacia dietilbenceno (S_{DEB}):

$$S_{DEB} = \frac{2 \cdot n_{DEB}}{n_{EB0} - n_{EB}} \quad [3.3]$$

- *p*-Selectividad (*p*-S):

$$p-S = \frac{n_{p-DEB}}{n_{DEB}} \quad [3.4]$$

- *m*-Selectividad (*m*-S):

$$m-S = \frac{n_{m-DEB}}{n_{DEB}} \quad [3.5]$$

- *o*-Selectividad (*o*-S):

$$o-S = \frac{n_{o-DEB}}{n_{DEB}} \quad [3.6]$$

Por último, las muestras líquidas se analizan cromatográficamente con el objetivo de cuantificar la evolución de subproductos de naturaleza poliaromática, que actúan como precursores de coque, en el efluente del reactor. El análisis se lleva a cabo en el mismo cromatógrafo empleando el método que se presenta en la tabla 3.3.

Tabla 3.3 Método cromatográfico para análisis de subproductos

T_{inyector}	250°C
Q_{He}	2,5 ml·min ⁻¹
$T_{\text{inicial horno columna}}$	130 °C
$T_{\text{isotermo horno columna}}$	1 min
$V_{\text{calentamiento horno columna}}$	30°C·min ⁻¹
$T_{\text{final horno columna}}$	250°C
$T_{\text{isotermo horno columna}}$	20 min
T_{detector}	300°C

La mayoría de los compuestos detectados presentan dos o tres anillos aromáticos y pueden subdividirse en dos grandes grupos, según que los anillos se encuentren condensados (grupo del naftaleno) o se unan mediante una cadena alifática (grupo del difeniletano), de tal manera que el naftaleno y el difeniletano son los compuestos elegidos para ser cuantificados en representación de sus respectivos grupos.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Se han empleado diferentes técnicas de caracterización con dos fines: por un lado la caracterización previa de los catalizadores, especialmente tras su modificación, y por otro, el estudio del coque depositado sobre los catalizadores utilizados en la reacción de desproporción de etilbenceno.

2.3.1 Caracterización previa de los catalizadores

Los catalizadores se han caracterizado mediante una serie de técnicas habituales en el estudio de las zeolitas tales como difracción y fluorescencia de rayos X (DRX y FRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), termogravimetría (TG) y análisis por desorción térmica programada de amoníaco (NH_3 -TPD). Entre ellas se resalta la importancia de la fluorescencia de rayos X ya que es la técnica elegida para evaluar el grado de deposición de silicio logrado mediante el proceso de modificación.

a) Fluorescencia de rayos X

El análisis por fluorescencia de rayos X se ha llevado a cabo en el Centro de Apoyo a la Investigación de la Universidad. Se determinó la composición química de la zeolita HZSM-5 en polvo, aglomerada y silanizada de una muestra previamente prensada, mediante un análisis semicuantitativo a vacío, realizado en un espectrómetro modelo Axios de PANalytical de dispersión de longitud de onda (4 kW).

Con este análisis se obtiene el porcentaje en peso relativo de silicio y aluminio en la muestra, y con ello es posible determinar la relación Si/Al.

2.3.2 Caracterización del coque depositado sobre los catalizadores empleados

La caracterización de los catalizadores empleados en los ensayos se ha llevado a cabo por dos técnicas, determinando cuantitativamente el contenido en coque de los catalizadores y mediante su análisis elemental para determinar el grado de aromaticidad o condensación.

a) Determinación del contenido en coque mediante técnicas termogravimétricas

La determinación del contenido en coque depositado sobre los catalizadores empleados en los ensayos catalíticos en diferentes condiciones de reacción se lleva a cabo mediante análisis termogravimétrico.

Los análisis se han llevado a cabo en una termobalanza PerkinElmer modelo STA6000, provista de un platillo de alúmina dónde se carga la muestra. El platillo se encuentra dentro de un horno que puede alcanzar altas temperaturas. A la termobalanza se alimenta nitrógeno o aire desde sendas botellas a presión. La termobalanza se controla mediante un programa de ordenador, en el cual se puede programar el método a utilizar. A la salida de la termobalanza los gases se analizan con un espectrómetro de masas móvil Pfeiffer Vacuum modelo Thermo Star.

Se han ensayado distintas condiciones para llevar a cabo la determinación del contenido en coque por análisis termogravimétrico optimizando el caudal de gas utilizado y la rampa de temperatura. En la figura 3.7 se muestra el esquema de las dos etapas del procedimiento para la determinación del contenido en coque.

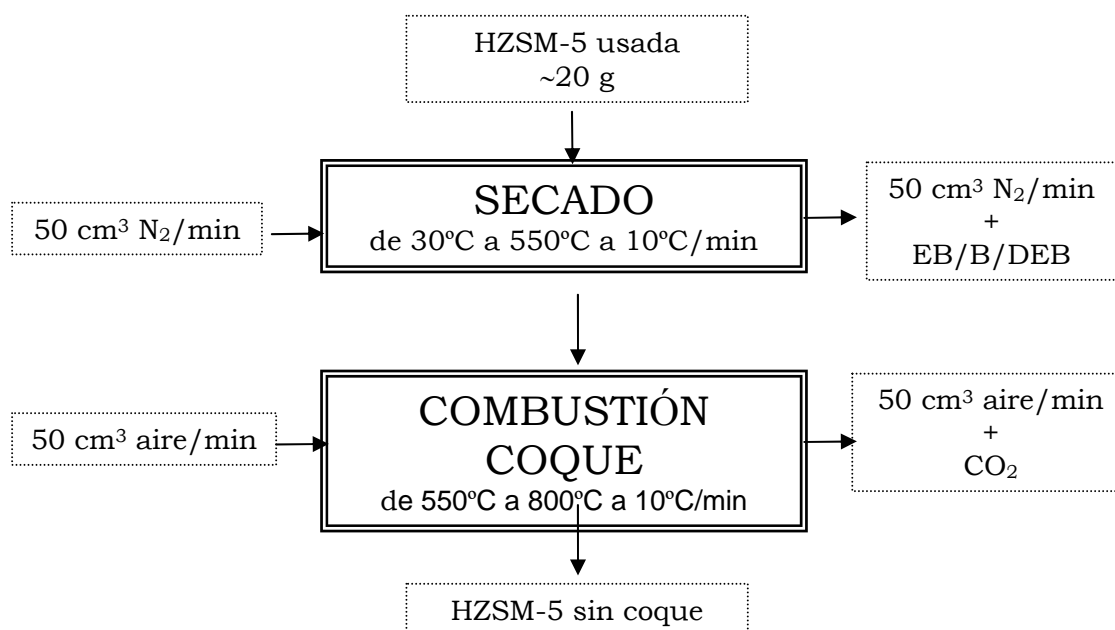


Figura 3.7 Etapas del procedimiento experimental para el cálculo del contenido en coque de los catalizadores empleados

En la primera etapa se lleva a cabo el secado en atmósfera inerte del catalizador empleado en los ensayos catalíticos. Esta etapa es fundamental ya que el catalizador se encuentra impregnado con los reactivos y productos de la reacción de desproporción, por lo que es necesario eliminar previamente estos compuestos, para no tenerlos en cuenta en el cómputo del contenido en coque.

Posteriormente, se lleva a cabo la segunda etapa, que consiste en una combustión del coque depositado sobre el catalizador.

En la figura 3.8 se muestran los resultados de las pruebas llevadas a cabo con este procedimiento, a modo de ejemplo.

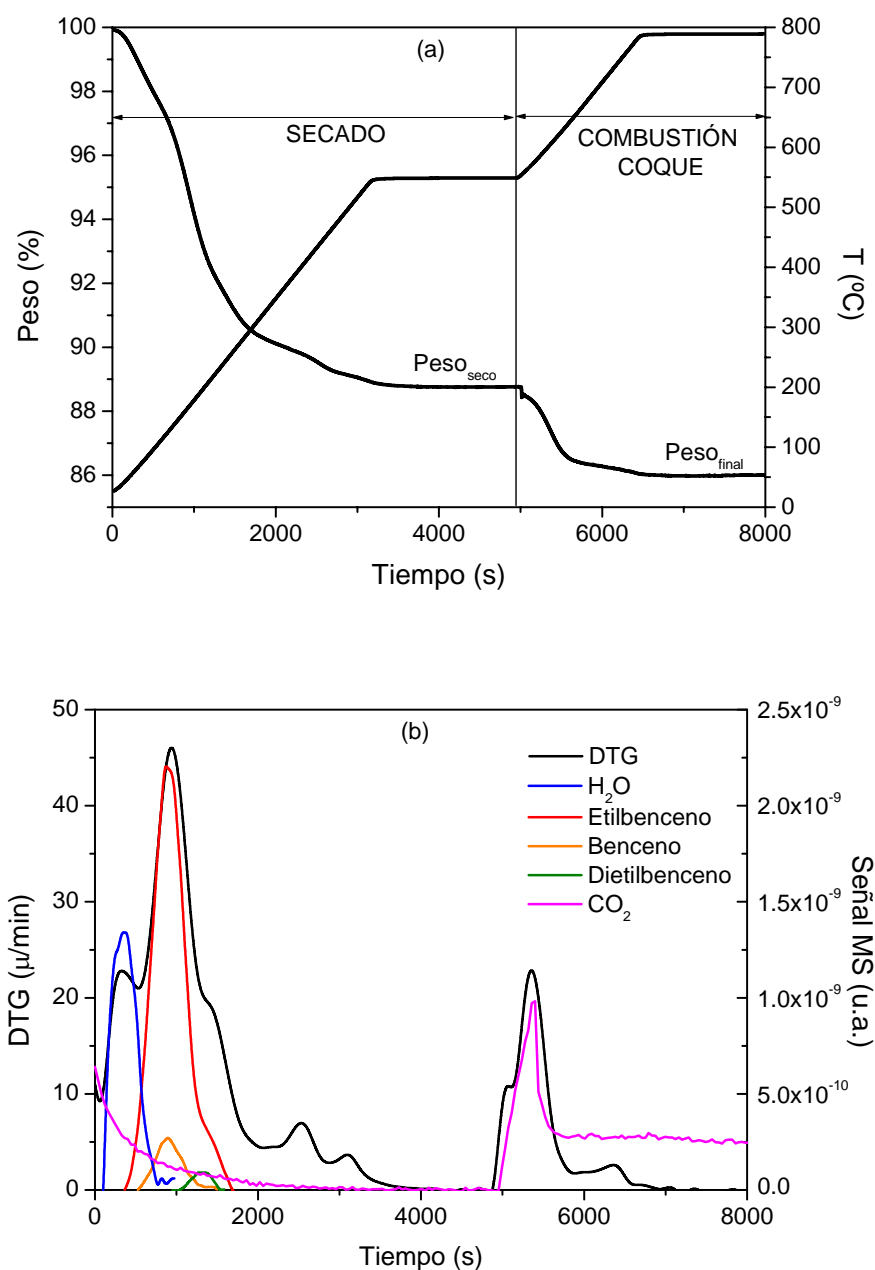


Figura 3.8 Ejemplo de un análisis termogravimétrico de un catalizador usado para calcular su contenido en coque: (a) pérdida de peso en función de la temperatura y (b) DTG relacionada con la señal detectada por el espectrómetro de masas

En la figura 3.8 (a) se observa que durante la etapa de secado se produce una importante pérdida de peso para finalmente alcanzar lo que se ha denominado el peso seco. En la figura 3.8 (b) se muestra como la pérdida de peso durante la etapa de secado coincide con los picos detectados en la señal del espectrómetro de masas correspondientes a los reactivos y productos principales de la reacción de desproporción (etilbenceno, benceno y dietilbenceno). Además se produce en esta etapa una primera pérdida de agua, que se encuentra adsorbida sobre el catalizador.

De la misma manera en la figura 3.8 se observa que durante la etapa de combustión del coque se produce un descenso en el peso de la muestra hasta estabilizarse en el peso final. Asimismo, dicho descenso coincide con un pico de dióxido de carbono detectado en la señal del espectrómetro, lo cual corrobora que se está produciendo la combustión del coque. Así el contenido en coque se calcula a partir de la pérdida de peso detectada por la termobalanza en la etapa de combustión de coque utilizando la ecuación:

$$CC = \frac{Peso_{seco} - Peso_{final}}{Peso_{seco}} \times 100 \quad [3.7]$$

b) Obtención y análisis elemental del coque

Los catalizadores usados se han tratado de acuerdo con el procedimiento descrito por Magnoux y col. (1987) con objeto de separar y aislar el coque de la zeolita, lo que facilita su caracterización mediante diferentes técnicas como el análisis elemental, ya que el análisis directo del coque depositado sobre el catalizador proporciona resultados falseados por otros compuestos retenidos en la zeolita como agua o restos de reactivos y productos.

En la figura 3.9 se esquematiza el procedimiento utilizado para la separación del coque y su análisis elemental.

La primera y fundamental etapa necesaria para la obtención del coque es la disgregación de la zeolita mediante reacción con una disolución de ácido fluorhídrico. Como resultado de esta disgregación se produce tetrafluoruro de silicio, un gas incoloro de olor picante, por lo que esta operación se ha de realizar en campana. Completada la digestión, la mezcla se filtra sobre un papel de filtro donde queda retenido el coque. Posteriormente, el coque se lava con agua destilada para eliminar los restos de ácido fluorhídrico y otros compuestos. Todas estas etapas se realizan utilizando material de teflón resistente al ácido fluorhídrico.

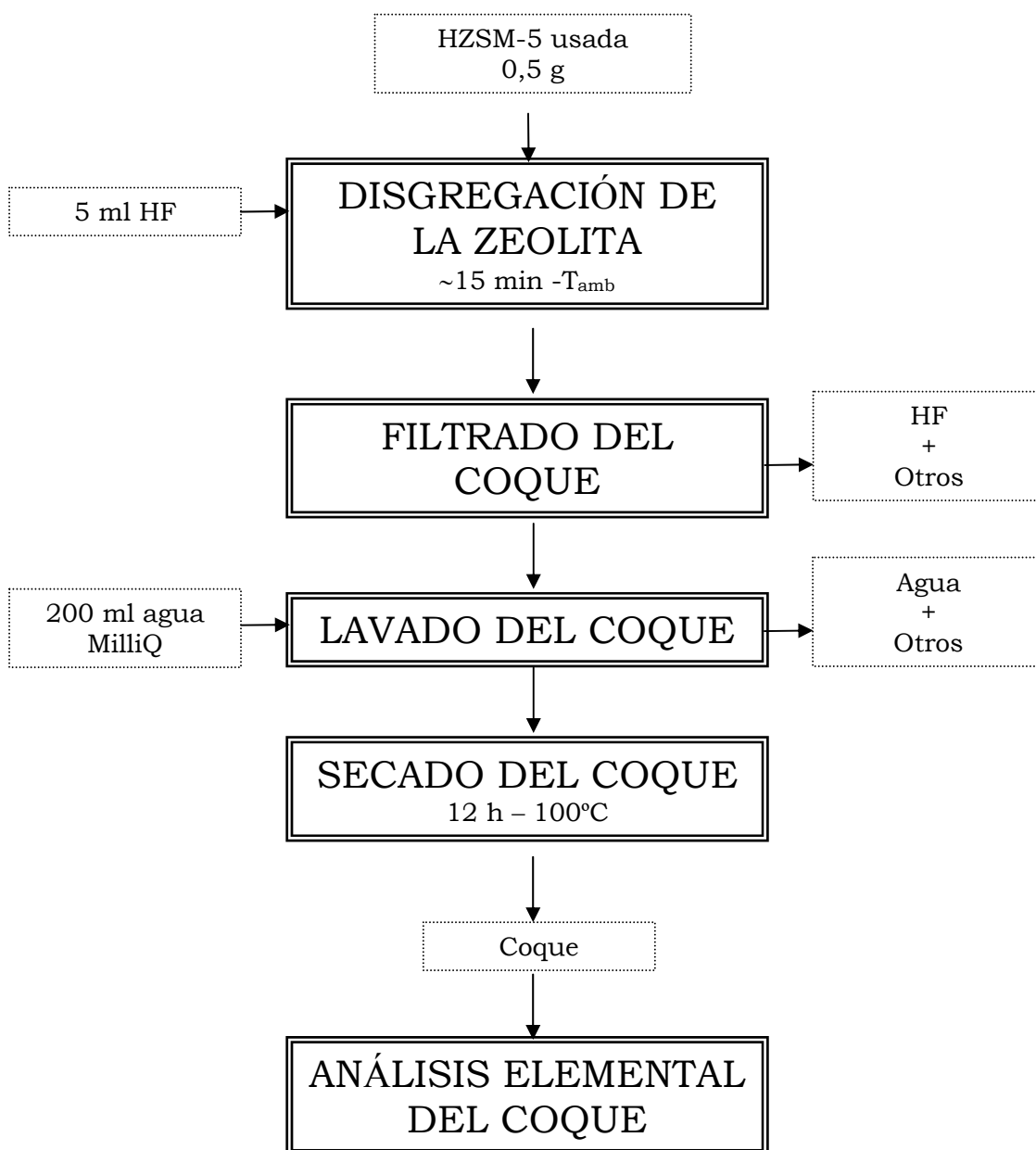


Figura 3.9 Etapas del procedimiento para la obtención y el análisis elemental del coque depositado sobre los catalizadores empleados en los ensayos catalíticos

A continuación se seca el papel de filtro con el coque en estufa durante al menos 12 horas. Finalmente, se recoge el coque separándolo del papel de filtro.

El análisis elemental del coque obtenido se lleva a cabo en el CAI de Microanálisis Elemental en un microanalizador LECO CHNS-932, mediante la combustión de la muestra a 1200°C.

A partir de los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno obtenidos del análisis elemental, se obtienen dos conclusiones. Por un lado, la proximidad del sumatorio de estos porcentajes al 100%, indica el rendimiento del proceso de obtención de coque a partir de los catalizadores usados. Por otro lado, a partir de los porcentajes se calcula la relación H/C del coque obtenido, lo que indica la aromaticidad del coque. Este parámetro permite realizar un análisis cualitativo del coque generado en los ensayos de desproporción realizados en diferentes condiciones.

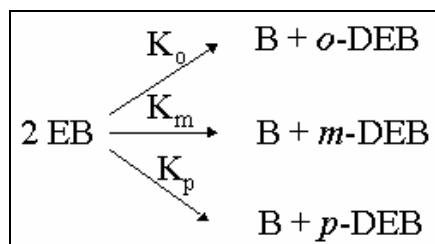
3. DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

3. DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN A PARTIR DE CÁLCULOS TERMODINÁMICOS _____

En este apartado se incluyen dos estudios termodinámicos previos a la selección de la temperatura y la presión de operación. Asimismo se determina en estas condiciones una de las propiedades determinantes para la reacción como es la densidad del medio de reacción.

3.1 DETERMINACIÓN DEL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO DE LA REACCIÓN DE DESPROPORCIÓN DE ETILBENCENO _____

La determinación de las composiciones de equilibrio es de especial importancia en el caso de la reacción de desproporción de etilbenceno ya que, además de establecer la conversión máxima que puede alcanzarse, indica la distribución de los tres isómeros del dietilbenceno y con ello la proporción en que se produciría el isómero *para*, que por ser el más demandado industrialmente, se pretende obtener de forma selectiva. La conversión y la distribución de isómeros en el equilibrio se determinan mediante un estudio que tiene en cuenta el desarrollo simultáneo de tres reacciones que dan lugar a cada uno de los tres isómeros de dietilbenceno.



La constante de equilibrio de cada reacción se calcula a partir de la variación de la energía de Gibbs estándar correspondiente, que a su vez se obtiene a partir de las entalpías de formación y de las entropías estándar y de las variaciones del calor específico con la temperatura, para las diferentes especies implicadas en la reacción. Dichas propiedades se han obtenido tanto por un método de contribución de grupos (Hougen y col., 1964) como directamente a partir de bases de datos incorporadas en el programa Aspen Plus. El cálculo detallado para ambos casos se muestra en el apartado 7.2. En la figura 3.1 se muestran los resultados obtenidos por el método de contribución de grupos que conduce a unos resultados más concordantes con algunos datos encontrados en bibliografía (Weiss y col., 1997).

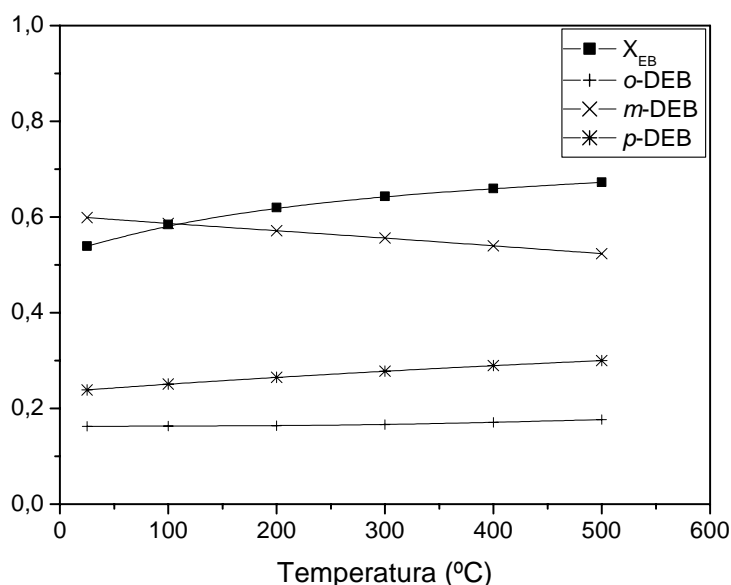


Figura 3.1 Evolución de la conversión y las selectividades de equilibrio con la temperatura

De estos resultados puede destacarse que:

- La variación entálpica para las reacciones a cualquier temperatura es prácticamente nula, debido a la similitud entre los reactivos y los productos ($\Delta H_r^\circ = 0,624 \text{ kJ/mol}$).
- Las condiciones de equilibrio (conversión, selectividad hacia cada uno de los isómeros) experimentan variaciones pequeñas con la temperatura, como consecuencia de la reducida variación entálpica de la reacción.

3. Determinación de las condiciones de operación

- o La conversión de equilibrio alcanzada en un amplio intervalo de temperatura se sitúa en torno a 0,6.
- o El isómero meta es el isómero más estable termodinámicamente y por tanto, para obtener de manera preferente el isómero *para* hay que desplazar el equilibrio.

3.2 DETERMINACIÓN DEL EQUILIBRIO DE FASES Y LAS CONDICIONES SUPERCRÍTICAS DE LA MEZCLA REACCIONANTE EN LA REACCIÓN DE DESPROPORCIÓN DE ETILBENCENO

El estudio del equilibrio de fases y de las condiciones del punto crítico de la mezcla reaccionante en la reacción de desproporción es imprescindible para elegir unas condiciones adecuadas de operación, ya que se pretende trabajar en condiciones sub y supercríticas. Además, es preciso considerar la presencia en la mezcla reaccionante de otros componentes que no participan en la reacción pero cuya presencia como diluyentes, reportan ciertas ventajas, como es el caso del dióxido de carbono.

3.2.1 Etilbenceno puro

La mayoría de los ensayos catalíticos se han llevado a cabo sin utilizar diluyente.

En la figura 3.2 se muestra la curva de presión de saturación-temperatura y el punto crítico del etilbenceno, que delimita las diferentes fases: gas, líquida y supercrítica, calculada mediante la ecuación de estado de Peng-Robinson (1976).

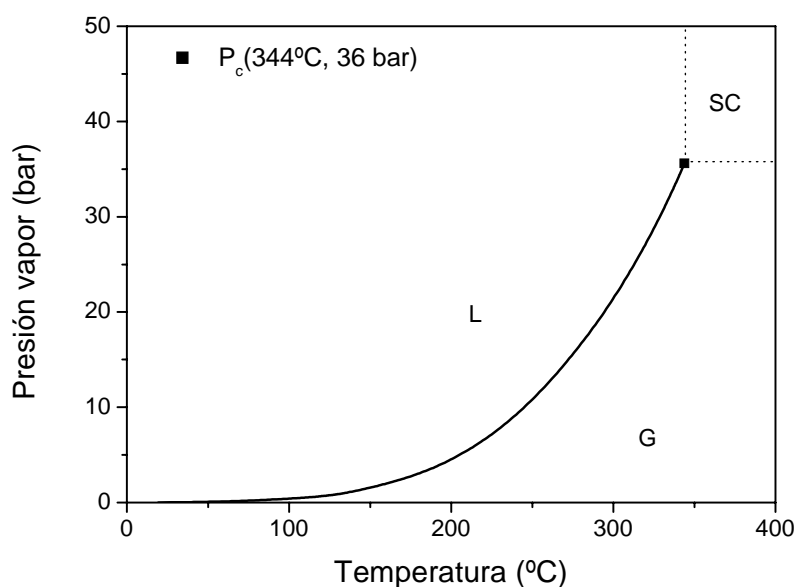


Figura 3.2 Curva Ps-T del etilbenceno

3.2.2 Mezclas dióxido de carbono-etilbenceno

El dióxido de carbono se emplea ampliamente en la tecnología supercrítica. El objetivo de emplear dióxido de carbono como diluyente en fase supercrítica en esta reacción se basa en evaluar el posible efecto beneficioso de la mezcla en la reacción. Como la mezcla reaccionante formada por dióxido de carbono y etilbenceno ha sido empleada en una serie de experimentos, es necesario estudiar el equilibrio de fases de dicha mezcla.

Para el estudio del equilibrio de las mezclas dióxido de carbono-etilbenceno se ha elegido el modelo PSRK (Predictive Redlich-Kwong-Soave), modelo flexible y predictivo, que permite predecir sistemas a presiones y temperaturas cercanas al punto crítico (Capilla, 2008). Consiste en la aplicación de las reglas predictivas de mezcla de Holderbaum a la ecuación de Redlich-Kwong-Soave, para estimar las interacciones entre compuestos apolares y polares a cualquier presión.

La estimación de las propiedades se ha llevado a cabo con el programa Aspen Plus. En la figura 3.3 se presentan las curvas P-T obtenidas con el programa para mezclas dióxido de carbono-etilbenceno de diferentes composiciones.

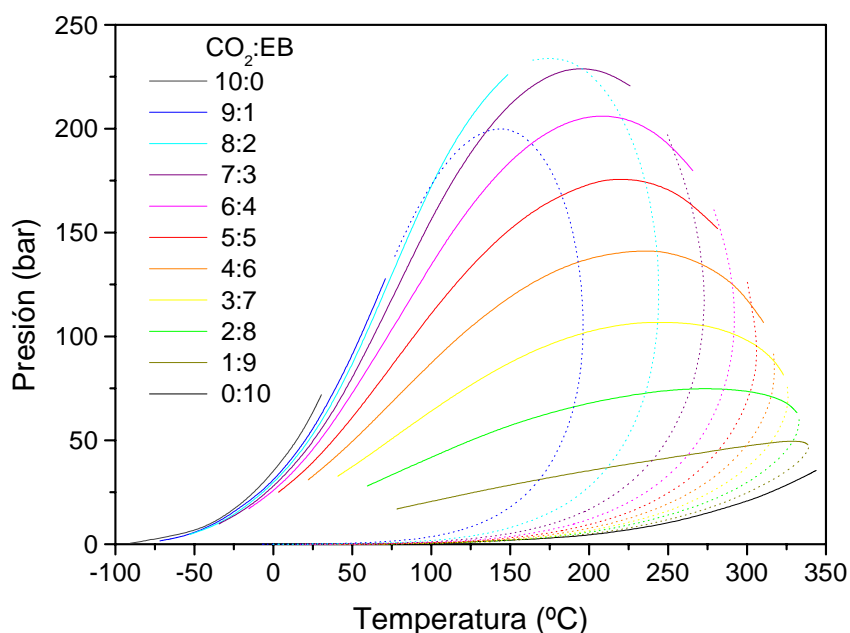


Figura 3.3 Curvas P-T de mezclas dióxido de carbono-etilbenceno

En la figura 3.3 las líneas continuas representan las curvas de puntos de burbuja mientras que las discontinuas representan las curvas de puntos de rocío. El punto crítico se localiza en la unión entre ambas curvas. Ambas curvas determinan una campana que delimita la zona bifásica gas-líquido.

El punto crítico correspondiente a cada curva se encuentra en la mayoría de los casos por debajo del máximo de temperatura y presión. Este comportamiento da lugar a un fenómeno curioso, aunque bien conocido, denominado condensación retrógrada, que implica que la fase líquida y la fase vapor pueden coexistir en equilibrio a temperaturas y presiones superiores a las que corresponden al punto crítico (Prausnitz y col, 2000), como es el caso de las composiciones 10:0, 9:1 y 8:2. Este fenómeno ha de tenerse en cuenta a la hora de elegir las condiciones de presión y temperatura de trabajo, ya que siempre interesa que la mezcla reaccionante se encuentre en la región monofásica (Brunner, 1994).

Uniendo los puntos críticos obtenidos para cada mezcla se obtiene el locus crítico. Por tanto, cada punto del locus crítico es el punto crítico de una mezcla de composición constante. En la figura 3.4 se muestra el locus crítico de la mezcla dióxido de carbono-etilbenceno en una proyección P-T.

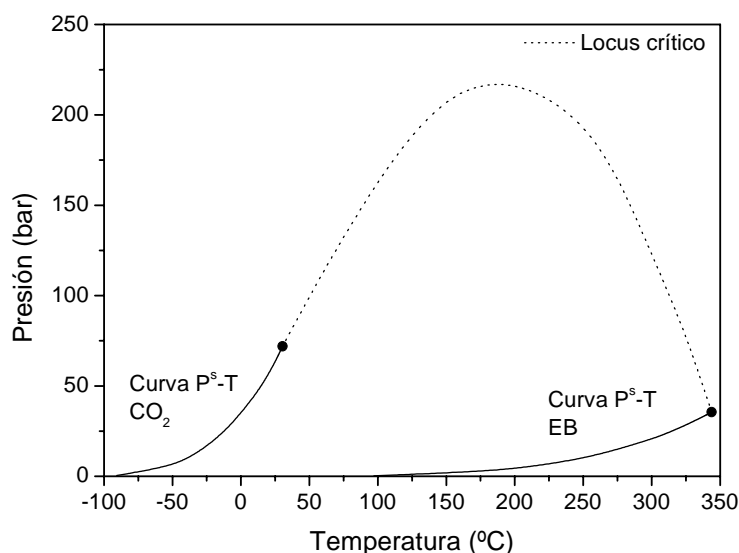


Figura 3.4 Proyección P-T de la mezcla dióxido de carbono-etilbenceno

De la misma manera es interesante llevar a cabo un estudio de las condiciones críticas a medida que la conversión de la reacción aumenta, pasando de ser un sistema binario a un sistema multicomponente formado por la mezcla reaccionante y los productos obtenidos en la reacción (benceno y dietilbenceno en sus tres formas isómeras). En la figura 3.5 se muestran las curvas P-T para diferentes mezclas multicomponente obtenidas tras la reacción de desproporción, a partir de mezclas reaccionantes dióxido de carbono-etilbenceno iniciales de distinta composición, considerando en todos los casos una conversión de 0,6 (conversión de equilibrio).

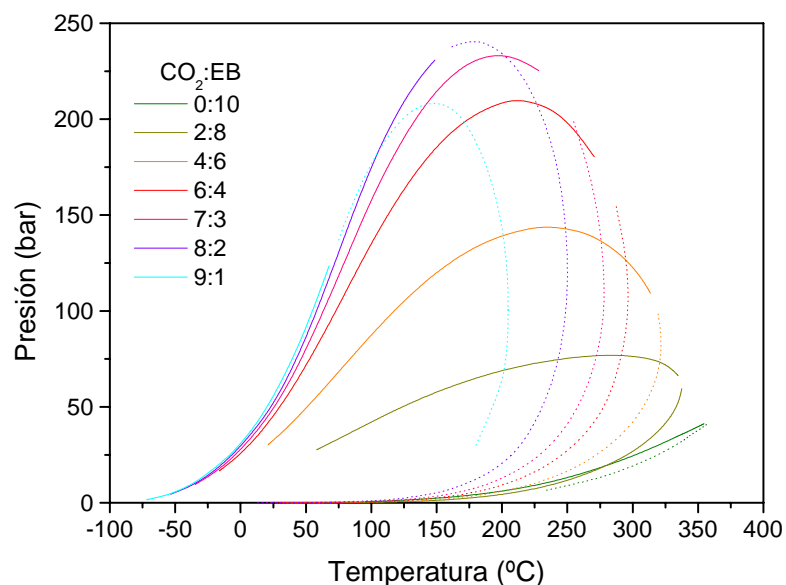


Figura 3.5 Curvas P-T de mezclas de reacción para 60 % de conversión

A partir de las curvas P-T de las mezclas multicomponentes se obtiene el locus crítico, que se muestra en la figura 3.6, junto con el locus crítico de la mezcla binaria inicial.

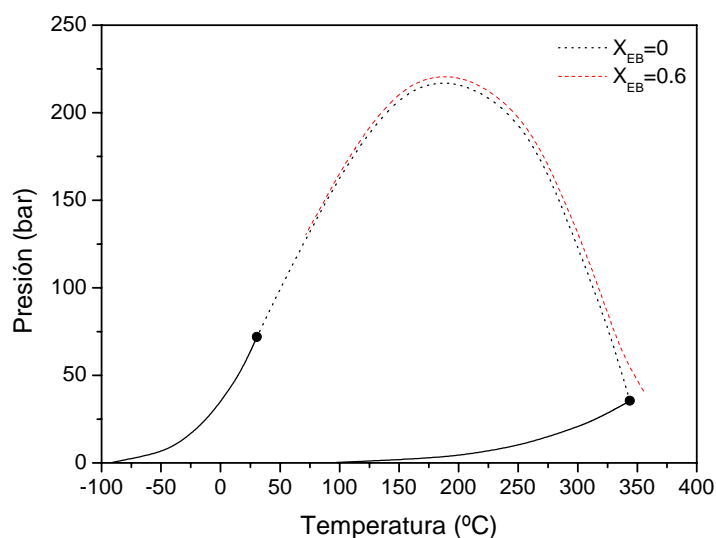


Figura 3.6 Locus crítico para mezclas de reacción a 0 % y 60 % de conversión

Se observa que no se produce una variación sustancial en la curva con la conversión, por lo que se puede estimar que las propiedades críticas de la mezcla no van a variar en gran medida a lo largo de la reacción. Este resultado puede explicarse teniendo en cuenta la similitud de las moléculas de dietilbenceno, etilbenceno y benceno, que intervienen como reaccionantes y productos.

En la figura 3.7 se muestra la variación de la presión y temperatura crítica de la mezcla dióxido de carbono-etilbenceno en función de la razón molar $\text{CO}_2\text{:EB}$.

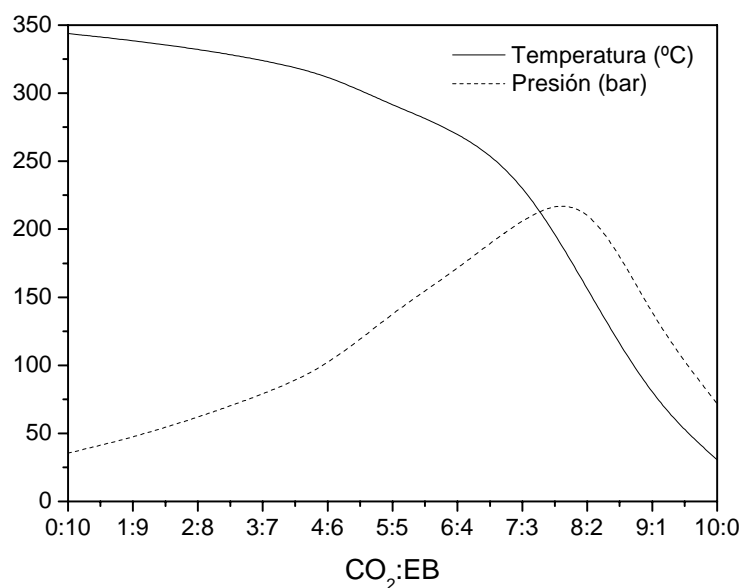


Figura 3.7 Curvas P_c y T_c de la mezcla dióxido de carbono-etilbenceno

Se aprecia que al aumentar la proporción de dióxido de carbono en la mezcla se consigue una temperatura crítica menor, comparada con la temperatura crítica del etilbenceno puro. Sin embargo, las presiones críticas de las mezclas son siempre mayores que la correspondiente al etilbenceno puro, presentando incluso un valor máximo de 230 bar para una relación $\text{CO}_2\text{:EB}$ de 8:2.

Así pues, el objetivo debe ser trabajar en un intervalo de temperatura adecuado desde un punto de vista cinético, pero en condiciones tales que no sea necesario alcanzar presiones demasiado altas.

3.3 ELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN Y ANÁLISIS DE LA DENSIDAD EN DICHAS CONDICIONES

Los intervalos de temperatura y presión para llevar a cabo la reacción de desproporción se han seleccionado teniendo en cuenta que:

- Las condiciones de reacción permitan trabajar en diferentes fases (gas, líquida y supercrítica).
- La temperatura de reacción sea suficiente para que se pueda alcanzar en dichas condiciones una conversión del reactivo significativa.
- La temperatura de reacción no sea demasiado elevada para evitar que se produzcan otras reacciones secundarias más lentas, tales como la desalquilación de los reactivos y los productos.

- d. No se superen los límites de operación de la instalación.

A continuación se determinan las condiciones de operación considerando que se alimenta etilbenceno puro o diluido con dióxido de carbono.

3.3.1 Etilbenceno puro

Atendiendo a las anteriores consideraciones, a la información existente en la bibliografía y a los resultados de algunos experimentos previos, se ha delimitado el área experimental para el caso de las reacciones con etilbenceno puro sin diluyente, que se muestra en la figura 3.8.

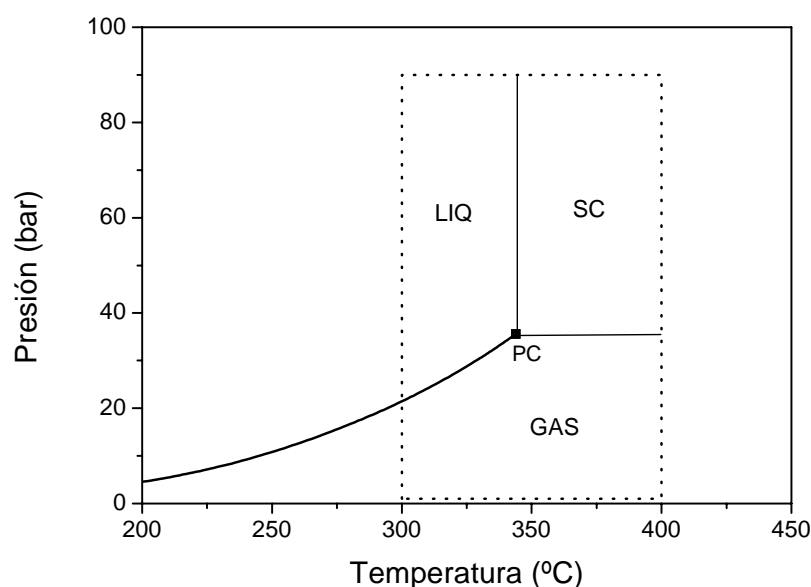


Figura 3.8 Área experimental elegida para los ensayos de desproporción sin diluyente

El área delimitada incluye el punto crítico del etilbenceno, de tal manera que a temperaturas inferiores a la temperatura crítica, la mezcla reaccionante se encuentra en fase gas o líquida dependiendo de la presión empleada, mientras que a temperaturas superiores a la crítica un aumento de la presión hace que la fase gas se convierta en fase supercrítica.

Resulta también interesante estimar la densidad de la mezcla de reacción en las condiciones de las diferentes fases, ya que ésta va a influir directamente sobre la concentración en el medio reaccionante, y por tanto sobre la cinética de la reacción. Además, el estudio de la evolución de la densidad con la temperatura y presión permite comprender las diferencias de comportamiento de las tres fases estudiadas.

- **Evolución de la densidad con la temperatura y la presión**

En la figura 3.9 se muestra la evolución de la densidad del etilbenceno, con la temperatura y la presión, calculada a partir de la ecuación de estado de Peng-Robinson.

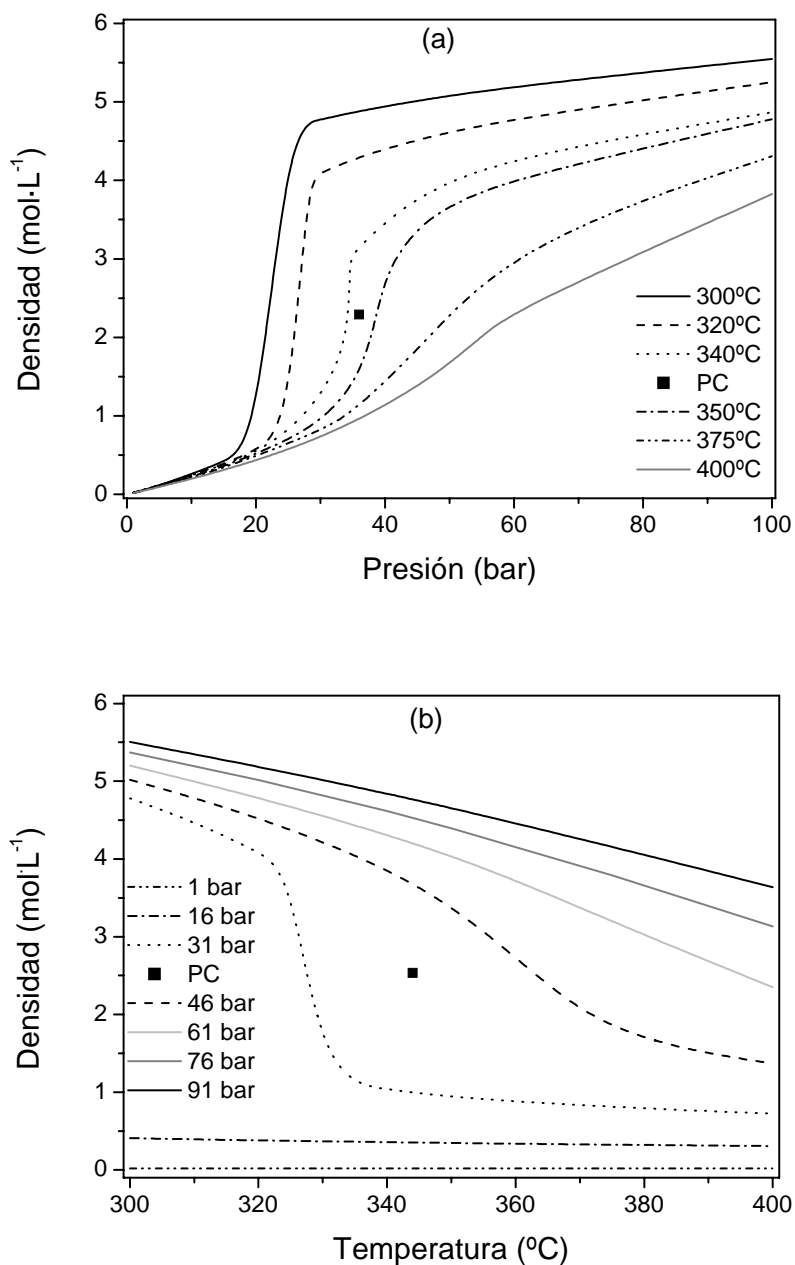


Figura 3.9 Evolución de la densidad del etilbenceno: (a) con la presión a diferentes temperaturas y (b) con la temperatura a diferentes presiones

En la figura 3.10 (a) se observa que a temperaturas inferiores a la crítica (300, 320 y 340°C) la densidad aumenta bruscamente con la presión debido al cambio de fase de gas a líquido. Para temperaturas superiores a la crítica (350, 375 y 400°C), el incremento en la densidad es más suave y se debe a la transición de fase gas a supercrítica. Dicha transición será más brusca y amplia cuanto más cercana sea la temperatura a la crítica.

Desde el otro punto de vista, en la figura 3.10 (b) se aprecia que la densidad varía escasamente con la temperatura a bajas presiones (1 y 16 bar), y experimenta cambios muy bruscos a las presiones próximas al punto crítico (31 y 46 bar), mientras que para presiones superiores la variación con la temperatura es más regular y moderada. En la zona de bajas presiones, el etilbenceno se mantiene en fase gas, mientras que en los otros casos se producen diferentes cambios y transiciones de fase que son responsables de las variaciones que se aprecian en la densidad; así, a 31 bar, por debajo de la presión crítica, el aumento de temperatura provoca una transición de líquido a gas, mientras que a presiones superiores a la crítica la transición es de líquido a fase supercrítica.

Así pues, para aumentar la concentración del reactivo, convendría trabajar en las condiciones de mayor densidad, que se consiguen en fase líquida. En condiciones supercríticas se consiguen densidades comparables o cercanas a las de la fase líquida cuanto más cercana esté la temperatura de trabajo a la temperatura crítica y más alejada se encuentre la presión elegida de la crítica, es decir a menores temperaturas y mayores presiones dentro de la fase supercrítica. Por último, la densidad de la fase gas, muy inferior a la del líquido y a la de la fase supercrítica, resulta la menos favorable para la reacción en cuanto a la concentración del reactivo se refiere.

3.3.2 Mezclas dióxido de carbono-etilbenceno

Como ya se ha comentado en el apartado 3.2.2 el empleo de dióxido de carbono como diluyente implica una disminución en la temperatura crítica y un aumento de la presión de la mezcla resultante. Teniendo en cuenta que se requiere una temperatura mínima de 300°C para llevar a cabo la reacción con una conversión apreciable y que la presión de trabajo no debe ser demasiado alta, se han elegido mezclas que no contengan una proporción muy alta de dióxido de carbono (inferiores a 3:7), tal como se muestra en la figura 3.10.

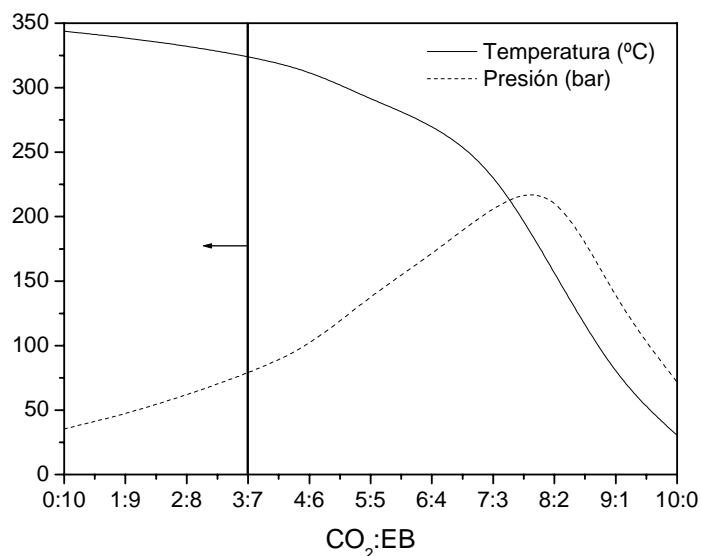
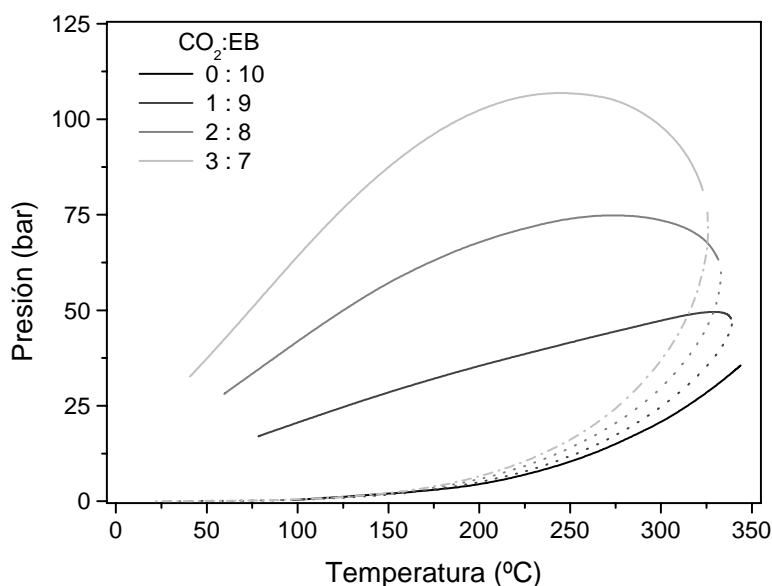


Figura 3.10 Mezclas dióxido de carbono-etilbenceno elegidas

En la figura 3.11 se muestran las curvas presión-temperatura para tres mezclas dióxido de carbono-etilbenceno dentro de la zona seleccionada, así como para el etilbenceno puro. Para las tres mezclas, el punto crítico resultante se encuentra prácticamente en el valor máximo de temperatura de las curvas y a presiones inferiores a la presión máxima de cada curva. En estos tres casos se pueden alcanzar las condiciones supercríticas superando la temperatura y la presión crítica de la mezcla. Así se ha elegido un intervalo de temperatura comprendido entre 350 y 400°C y una presión comprendida entre 61 y 91 bar.

Figura 3.11 Curvas P-T de mezclas CO₂-EB elegidas para la reacción

Al igual que para el caso del etilbenceno puro, se ha llevado a cabo el estudio de la evolución de la densidad de la mezcla resultante con la temperatura y la presión.

- **Evolución de la densidad con la temperatura y la presión**

En la figura 3.12 se compara la evolución de la densidad de una mezcla dióxido de carbono-etilbenceno 3:7, y la densidad del etilbenceno puro, (a) con la presión a 400°C y (b) con la temperatura a 91 bar.

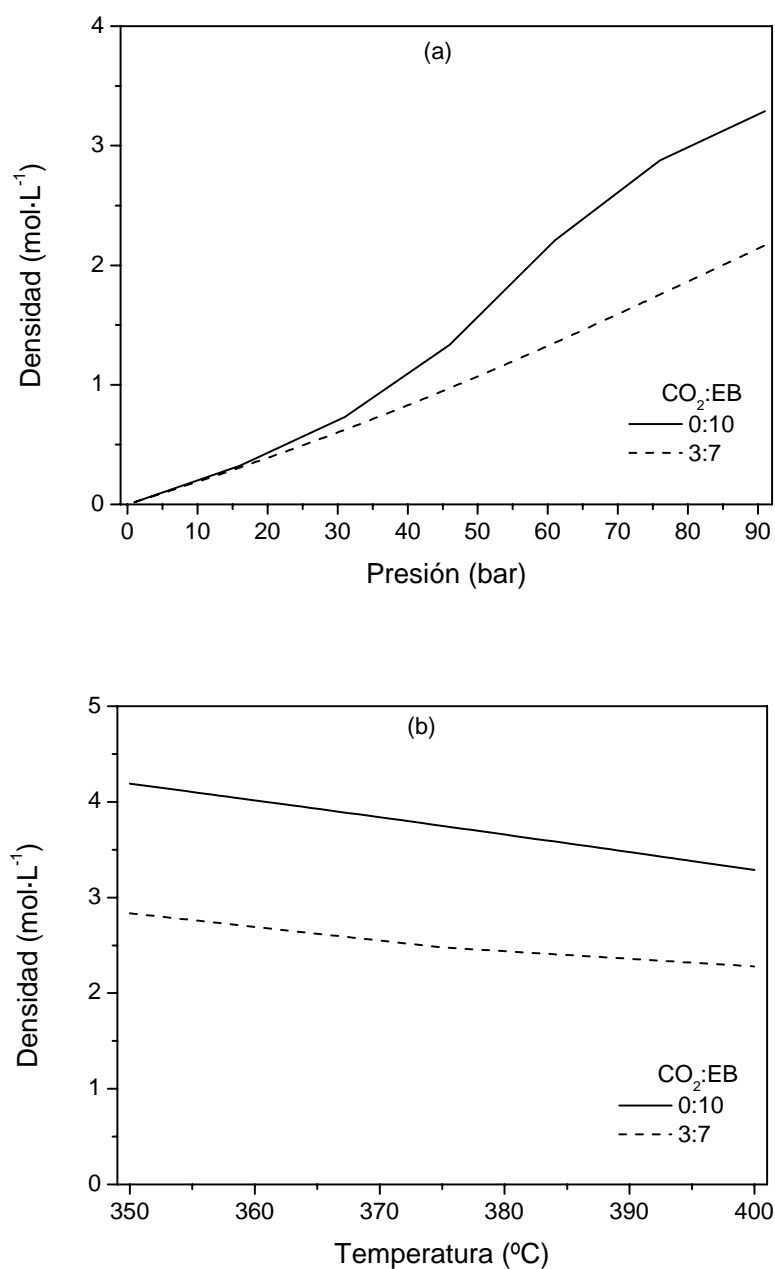


Figura 3.12 Evolución de la densidad de mezclas CO₂:EB: (a) con la presión a 400°C y (b) con la temperatura a 91 bar

Se observa que la densidad de la mezcla a bajas presiones es comparable a la del etilbenceno puro; sin embargo a medida que la presión aumenta, adentrándose en la fase supercrítica, la diferencia entre ambas densidades se incrementa considerablemente, de tal manera que la densidad de la mezcla a 91 bar es tan solo dos tercios del valor de la densidad del etilbenceno puro a dicha presión.

Por otro lado, las densidades de la mezcla y del etilbenceno puro disminuyen con la temperatura en el intervalo estudiado, manteniendo entre ambas una diferencia más o menos constante, siendo la densidad de la mezcla menor que la del etilbenceno puro.

Por lo tanto, la utilización de dióxido de carbono como diluyente reduce la densidad de la mezcla reaccionante a utilizar, no sólo a causa de la dilución, sino también por la modificación del diagrama de fases y de las condiciones críticas, lo cual no favorece en principio la cinética de la reacción.

4. ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE DESPROPORCIÓN DE ETILBENCENO SOBRE ZEOLITA HZSM-5

4. ESTUDIO DE LA DESPROPORCIÓN DE ETILBENCENO SOBRE ZEOLITA HZSM-5 _____

El estudio de la desproporción de etilbenceno sobre zeolita HZSM-5 se ha dividido en tres partes en función de las características de la zeolita empleada. En primer lugar, se muestran los resultados obtenidos con el catalizador comercial en polvo en ensayos realizados variando las condiciones para que la mezcla reaccionante se encuentre en fase gas, líquida o supercrítica. A continuación se presentan los resultados conseguidos con el mismo catalizador comercial de partida aglomerado, con el objetivo de mejorar las características fluidodinámicas a través del lecho y estudiar el efecto de la aglomeración sobre la reacción. Por último, se muestran los resultados conseguidos empleando la zeolita de partida aglomerada y modificada superficialmente con un doble objetivo. Por una parte se pretende mejorar la *p*-selectividad y por otra determinar el efecto de la reducción del tamaño de la boca del poro, que se produce al modificar la superficie, sobre la reacción en distintas condiciones ensayadas.

4.1 ESTUDIO CON HZSM-5 EN POLVO

El estudio llevado a cabo con el catalizador en polvo aborda por una parte el efecto de las variables de operación tales como temperatura, presión, etc., y por otra, la caracterización del coque depositado sobre los catalizadores en las distintas condiciones de operación.

4.1.1 Efecto de las variables de operación sobre los parámetros de reacción

Las variables de reacción estudiadas han sido temperatura, presión, tiempo de contacto y tiempo de operación.

a) Efecto de la presión y la temperatura

Los efectos de la presión y la temperatura se han determinado a partir de una serie de experimentos llevados a cabo en las condiciones que se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Condiciones de los ensayos para determinar el efecto de la temperatura y la presión

Masa catalizador (m_{cat})
4,5 g
Caudal etilbenceno (Q_{EB})
0,5 cm ³ ·min ⁻¹
Tiempo de contacto (τ)
68 kg·s·mol ⁻¹
Temperatura de reacción (T_R)
300-400°C
Presión (P)
1-61 bar
Tiempo de operación (t_{op})
3 h

Las conversiones de etilbenceno obtenidas en estos ensayos se presentan en la figura 4.1 en función de la presión a distintas temperaturas. En la figura aparecen delimitadas las zonas correspondientes a las fases en las que se trabaja en cada ensayo.

La conversión de etilbenceno aumenta con la presión de trabajo a todas las temperaturas cuando se opera en fase gas, debido al incremento de densidad, y por tanto de concentración de reactivo, causado por el aumento de presión. A cada temperatura la conversión máxima se alcanza cuando el medio de reacción se encuentra en fase líquida o supercrítica, dependiendo de que la temperatura sea menor o mayor que la crítica, respectivamente. Esto se debe a que en ambos casos la densidad es muy superior a la correspondiente a la fase gas. Dentro de las zonas delimitadas para las fases líquida y supercrítica se observa como la conversión prácticamente no varía con la presión, lo cual puede explicarse considerando las pequeñas variaciones que experimenta la densidad en ambas condiciones.

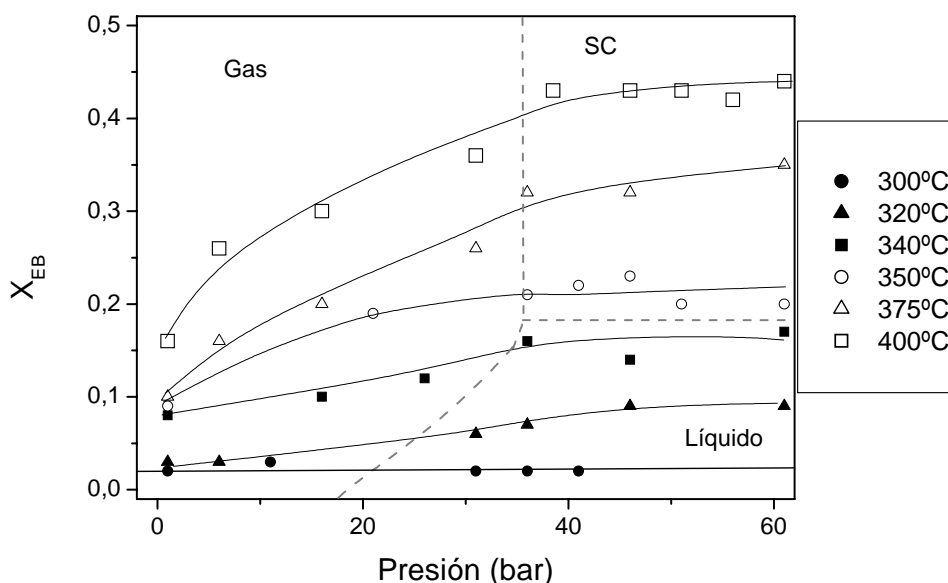


Figura 4.1 Conversión de etilbenceno en función de la presión a distintas temperaturas

Asimismo se aprecia el efecto positivo de la temperatura sobre la cinética de la reacción de modo que la conversión aumenta con la temperatura, aproximándose al valor correspondiente al equilibrio termodinámico. Por tanto, dentro de los intervalos de temperatura y presión empleados, la conversión máxima se ha obtenido empleando temperatura más elevada, 400°C, y presiones superiores a la crítica. Estos resultados se explican como una combinación de una alta densidad del medio de reacción y de una temperatura elevada en dichas condiciones. Sin embargo, cuando el medio de reacción está en fase líquida, no se obtienen conversiones tan elevadas a pesar de que las densidades son mayores que en medio supercrítico, debido a la menor temperatura de operación en esas condiciones.

El efecto de la temperatura sobre la conversión de etilbenceno se puede analizar a partir de los resultados expuestos en la figura 4.2 en el que se muestra la evolución de la conversión con la temperatura para dos presiones diferentes (1 y 46 bar).

En fase gas (1 bar), la variación de la conversión con la temperatura observada es el resultado de la variación exponencial de la constante cinética con la temperatura según la ecuación de Arrhenius.

Sin embargo, la conversión obtenida a 46 bar no presenta la misma dependencia con la temperatura, ya que a altas presiones la densidad afecta significativamente en la velocidad de la reacción. En la figura 3.9 (b), se presentaba la influencia de la temperatura sobre la densidad, dónde se observa como los valores de la densidad a 1 bar son reducidos y varían poco con la temperatura en comparación con la variación de la densidad a 46 bar. Por ello

un incremento en la temperatura tiene un doble efecto sobre la velocidad de la reacción. Por un lado presenta un efecto positivo sobre la constante cinética y por otro lado, un ligero efecto negativo sobre la densidad del medio de reacción. Estos resultados demuestran que las variaciones producidas en el medio de reacción se deben tener en cuenta para explicar el comportamiento de los parámetros de la reacción cuando se trabaja en un amplio intervalo de presiones.

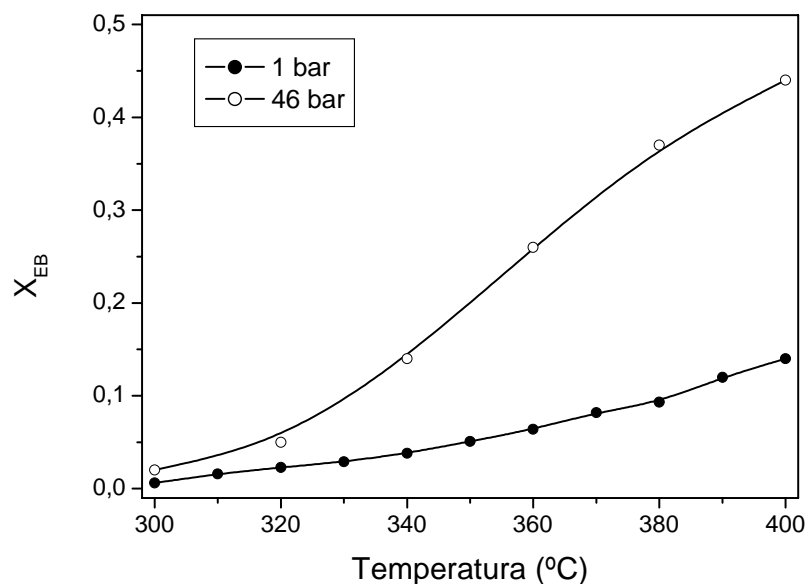


Figura 4.2 Efecto de la temperatura sobre la conversión a dos presiones

Por otra parte, el efecto de la temperatura y la presión sobre la selectividad hacia dietilbenceno se muestra en la figura 4.3.

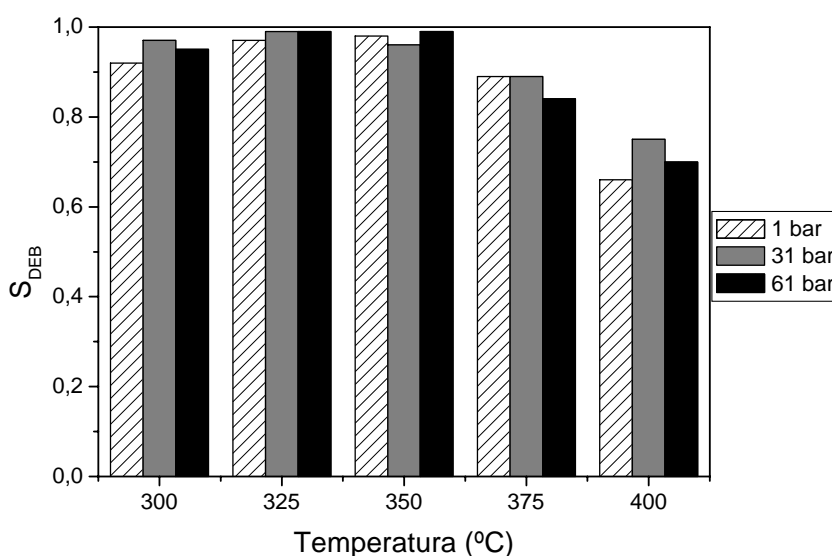


Figura 4.3 Efecto de la presión sobre la selectividad hacia dietilbenceno a diferentes temperaturas

Se observa que la presión no tiene un efecto significativo sobre la selectividad a dietilbenceno mientras que ésta sí presenta variaciones con la temperatura. La selectividad es prácticamente constante y superior al 90 % a temperaturas inferiores a 350°C; a partir de esta temperatura la selectividad decrece, debido a la aparición de reacciones secundarias favorecidas a temperaturas elevadas. Con el objetivo de determinar qué reacciones se están produciendo, se analiza la evolución de los productos obtenidos con la temperatura. En la figura 4.4 se presentan las concentraciones de los productos principales de la desproporción, benceno y dietilbenceno, obtenidas en los ensayos catalíticos a diferentes temperaturas y a la presión de 1 bar.

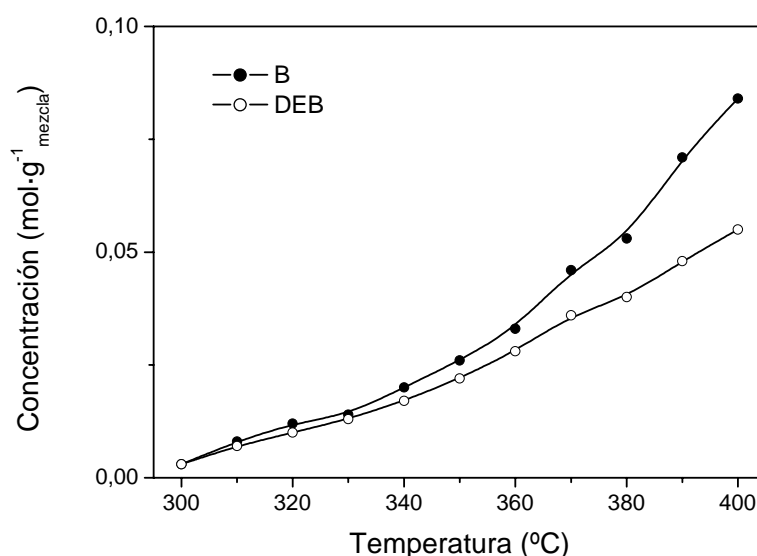


Figura 4.4 Evolución de la concentración de los productos de reacción con la temperatura a 1 bar

Se observa que la concentración de ambos productos es prácticamente coincidente entre 300 y 340°C, en concordancia con la estequiometría de la reacción de desproporción. Por encima de esta temperatura, la concentración de benceno aumenta en mayor grado que la concentración de dietilbenceno, lo que corresponde con una producción adicional de benceno por desalquilación, del etilbenceno o del dietilbenceno. Este hecho se estudia más extensamente a partir de los ensayos catalíticos llevados a cabo con el catalizador aglomerado.

Con respecto al efecto de la temperatura y la presión sobre la *p*-selectividad, se han seleccionado tres ensayos realizados en fases distintas (gas, líquida y supercrítica). Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.5.

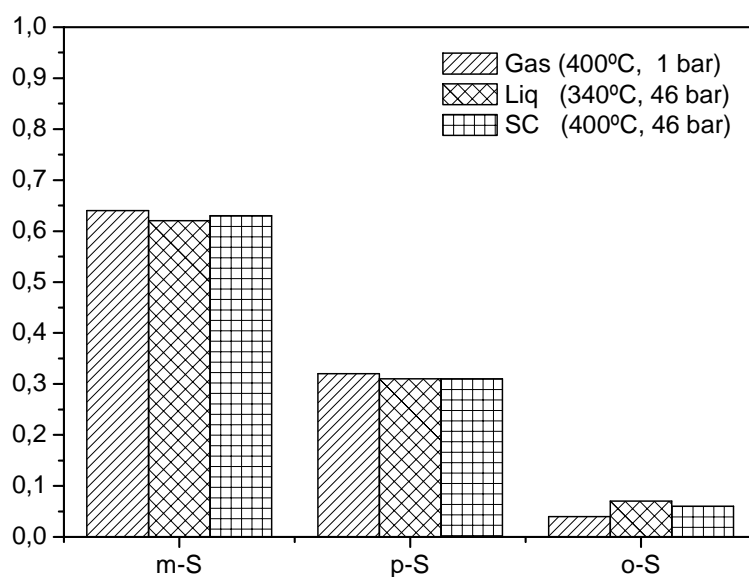


Figura 4.5 Distribución de isómeros de dietilbenceno obtenida en diferentes condiciones

Se observa que la distribución de isómero obtenida en los tres casos es prácticamente idéntica. Además, la relación entre la m -S/ p -S resulta ser 1,96, valor muy cercano a la relación del equilibrio termodinámico, que es 1,86. Por ello puede afirmarse que la distribución obtenida con el catalizador en polvo en estas condiciones de temperatura, presión y tiempo de contacto, se corresponde con la del equilibrio termodinámico. Estos resultados experimentales se pueden expresar en función de las conversiones de etilbenceno conseguidas para los tres casos mencionados (figura 4.6).

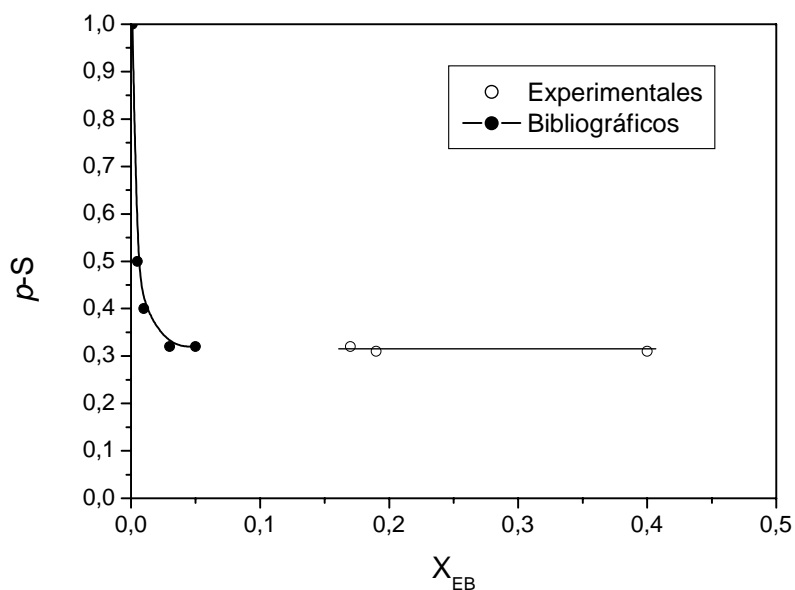


Figura 4.6 Evolución de la p-S obtenida con la conversión, comparada con los valores bibliográficos obtenidos por Arsenova-Härtel y col. (2000)

Observando la figura 4.6, se puede afirmar que en las condiciones estudiadas las conversiones alcanzadas son muy altas comparadas con el estudio realizado por Arsenova-Härtel y col. (2000). Estos autores, utilizando una zeolita HZSM-5 con un tamaño de cristal comparable al utilizado en este estudio, obtuvieron la *p*-selectividades del 100 % para conversiones cercanas a cero, disminuyendo posteriormente hasta alcanzar un valor constante e igual al del equilibrio a conversiones superiores al 5 %. Como los datos de *p*-S obtenidos corresponden a conversiones bastante superiores a dicho valor, éstos se encuentran situados en la zona horizontal de la curva, correspondiente al equilibrio termodinámico. Esto permite afirmar que en el catalizador utilizado no se está produciendo ninguna limitación a la difusión de ninguno de los isómeros en el interior de los poros.

b) Efecto del tiempo de operación

Para determinar la influencia del tiempo de operación sobre la conversión y otros parámetros se han llevado a cabo una serie de ensayos en las condiciones recogidas en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Condiciones de los ensayos para determinar el efecto del tiempo de operación

Masa catalizador (m_{cat})
4,5 g
Caudal etilbenceno (Q_{EB})
0,5 cm ³ ·min ⁻¹
Tiempo de contacto (τ)
68 kg·s·mol ⁻¹
Temperatura de reacción (T_R)
300-400°C
Presión (P)
1-61 bar
Tiempo de operación (t_{op})
3-30 h

En todos los casos la conversión de etilbenceno se mantiene constante con el tiempo de operación, en el intervalo analizado. En la figura 4.7 se muestra a modo ejemplo la evolución de las conversiones con el tiempo de operación obtenidas en tres ensayos llevados a cabo en unas condiciones tales que la mezcla de reacción se encuentra en fase gas, líquida y supercrítica con un tiempo de operación total de 18 horas.

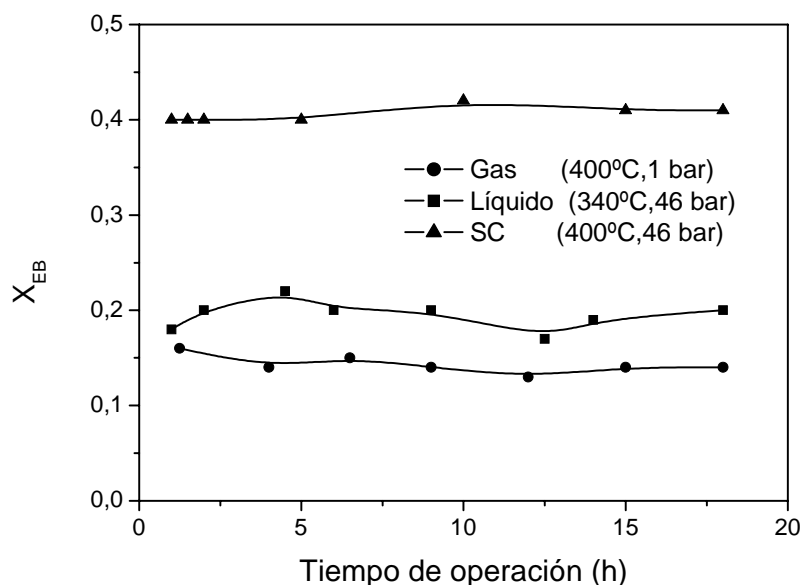


Figura 4.7 Evolución de la conversión con el tiempo de operación en diferentes condiciones

Asimismo, no se ha observado ningún cambio significativo en ninguno de los restantes parámetros de reacción tales como la selectividad a dietilbenceno o la *p*-selectividad, exceptuando un ligero descenso de la *o*-selectividad a favor de la *m*-selectividad en condiciones supercríticas.

c) Efecto del tiempo de contacto

Para determinar este efecto se ha llevado a cabo una serie de experimentos variando la masa de catalizador y el caudal de reactivo alimentado dentro de los intervalos mostrados en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Condiciones de los ensayos para determinar el efecto del tiempo de contacto

Masa catalizador (m_{cat}) 1-9 g
Caudal etilbenceno (Q_{EB}) 0,25-1 $cm^3 \cdot min^{-1}$
Tiempo de contacto (τ) <135 $kg \cdot s \cdot mol^{-1}$
Temperatura de reacción (T_R) 300-400°C
Presión (P) 1-61 bar
Tiempo de operación (t_{op}) 3 h

La variación de los parámetros de reacción, conversión de etilbenceno, selectividad, y rendimiento hacia dietilbenceno con el tiempo de contacto, se muestra en la figura 4.9 para una presión de 6 bar y 400°C, a modo de ejemplo.

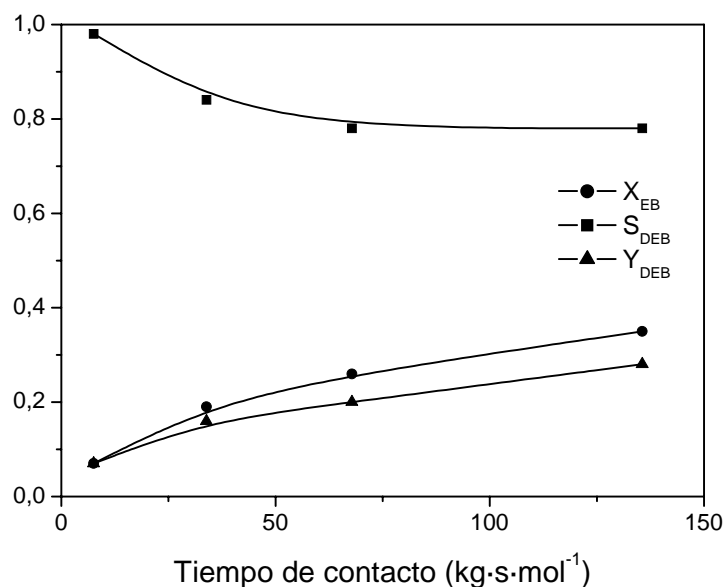


Figura 4.9 Evolución de los parámetros de la reacción con el tiempo de contacto (400°C, 6 bar)

La conversión aumenta con el tiempo de contacto de forma lineal, tendiendo a un valor constante correspondiente al equilibrio. En cuanto a la selectividad hacia dietilbenceno, ésta disminuye inicialmente hasta un tiempo de contacto próximo a 70 kg·s·mol⁻¹, a partir del cual se mantiene constante y con un valor próximo a 0,8. Esto se debe a que, al aumentar el tiempo de contacto, se producen reacciones secundarias de desalquilación del reactivo o del producto. Para confirmar este hecho, en la figura 4.10 se presenta la evolución de las concentraciones de los productos principales de la reacción de desproporción, benceno y dietilbenceno, con el tiempo de contacto para estas condiciones. Se aprecia como la concentración de benceno que es similar a la de dietilbenceno para tiempos bajos, crece más rápidamente que ésta con el tiempo de contacto, indicando que se produce una cantidad adicional de benceno procedente de las reacciones de desalquilación favorecidas esta vez por el aumento del tiempo de contacto.

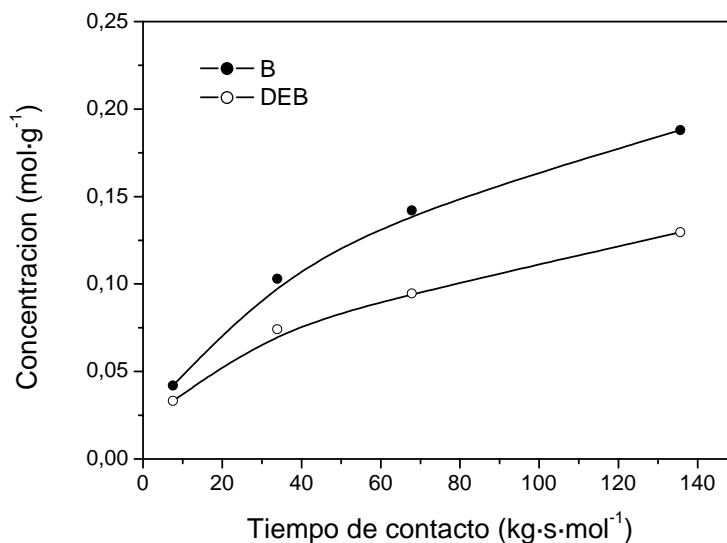


Figura 4.10 Evolución de las concentraciones de benceno y etilbenceno a la salida del reactor para diferentes tiempos de contacto a 400°C y 6 bar

4.1.2 Efecto de las variables de operación sobre el coque depositado en los catalizadores empleados

Las variables de reacción evaluadas son las mismas que para el apartado 4.1.1: temperatura, presión, tiempo de operación y tiempo de contacto, incluyendo en éste último las variaciones de la masa de catalizador y del caudal de reactivo alimentado.

El coque depositado sobre los catalizadores empleados se ha caracterizado principalmente mediante la determinación del contenido en coque de dichos catalizadores por termogravimetría. Además, en los casos en que ha sido posible porque la cantidad de coque depositado es significativa, se ha determinado su relación H/C, indicativa del grado de aromaticidad del depósito carbonoso.

a) Efecto de la presión

En la figura 4.11 se muestra el contenido en coque de los catalizadores empleados en ensayos realizados a dos presiones (1 y 46 bar) y dos temperaturas (300 y 400°C), en las condiciones indicadas en la tabla 4.1, especificándose también el estado del medio de reacción en cada uno de los cuatro experimentos y la relación H/C en los casos que ha sido posible obtenerla.

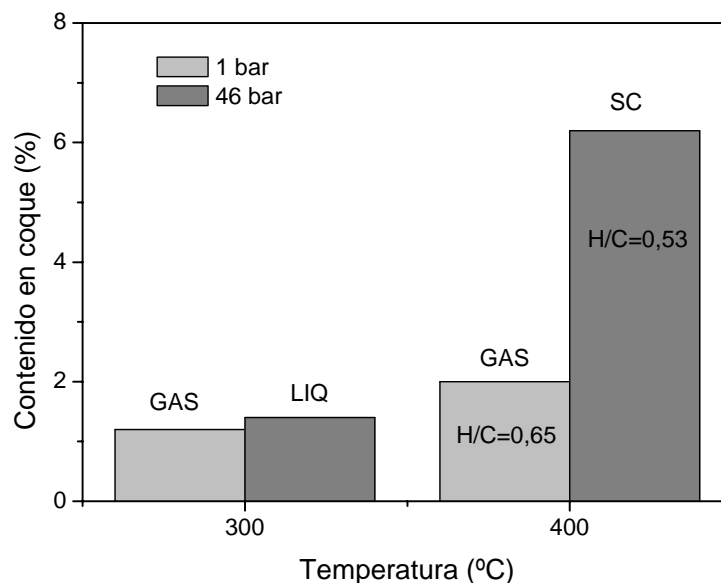


Figura 4.11 Contenido en coque de los catalizadores empleados a dos temperaturas y dos presiones diferentes

Se observa como a 300°C un aumento de la presión no genera prácticamente ningún aumento en el coque depositado, aunque debe tenerse en cuenta que a esta temperatura la conversión obtenida es muy pequeña. Sin embargo, a 400°C el incremento de presión produce un considerable aumento del contenido en coque, al mismo tiempo que da lugar a un aumento significativo de la conversión. Estos resultados parecen indicar que existe una cierta relación entre la conversión obtenida y el contenido en coque depositado (figura 4.12), lo cual indica que el aumento de la presión favorece tanto la reacción principal como las que conducen a la formación de coque.

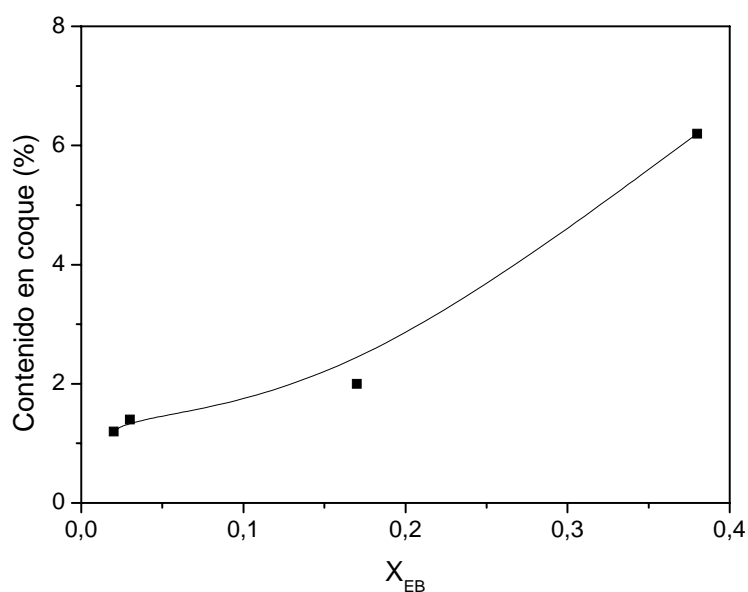


Figura 4.12 Relación entre el contenido en coque de los catalizadores empleados y la conversión alcanzada a dos temperaturas y dos presiones diferentes

Por otro lado, las relaciones H/C obtenidas muestran como el coque depositado a 46 bar presenta un mayor grado de aromaticidad que el coque formado a 1 bar, lo cual parece lógico ya que las condiciones son más severas. En estas condiciones de alta presión correspondientes al estado supercrítico el contenido en coque y la aromaticidad de éste son mayores que en fase gas, al igual que es mucho mayor la conversión.

b) Efecto de la temperatura

Como ya se ha visto en la figura 4.11, la variación del contenido en coque de los catalizadores empleados a 1 bar es muy reducida, por lo que para apreciar la influencia de la temperatura sobre el contenido en coque se han elegido los catalizadores empleados en los ensayos catalíticos a 46 bar y en las condiciones de la tabla 4.2 (figura 4.13).

El contenido en coque es muy reducido a temperaturas iguales e inferiores a 350°C. A temperaturas superiores, el contenido aumenta significativamente. Este resultado coincide con la disminución observada en la selectividad hacia el producto con la temperatura (figura 4.3) debido a la aparición de reacciones secundarias de desalquilación. Esta coincidencia indica que existe una posible relación entre las reacciones secundarias de desalquilación, y especialmente entre uno de sus productos, el etileno, y las reacciones de formación de coque.

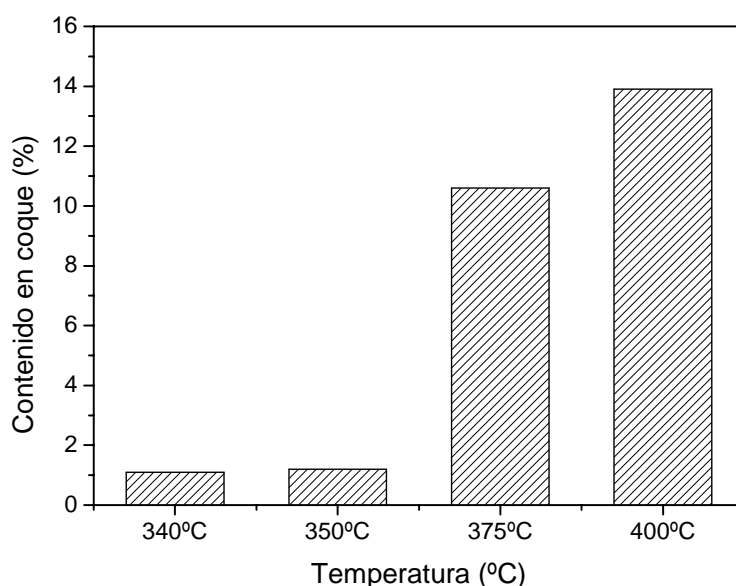


Figura 4.13 Contenido en coque de los catalizadores empleados a distintas temperaturas para 46 bar y 18 h de tiempo de operación

c) Efecto del tiempo de operación

Para estudiar el efecto del tiempo de operación se han elegido unas condiciones de temperatura y presión altas (400°C, 46 bar, fase supercrítica), en las que se genera una cantidad de coque suficiente, para que sus variaciones con el tiempo de operación sean cuantificables. El resto de las condiciones de reacción coinciden con las mostradas en la tabla 4.2.

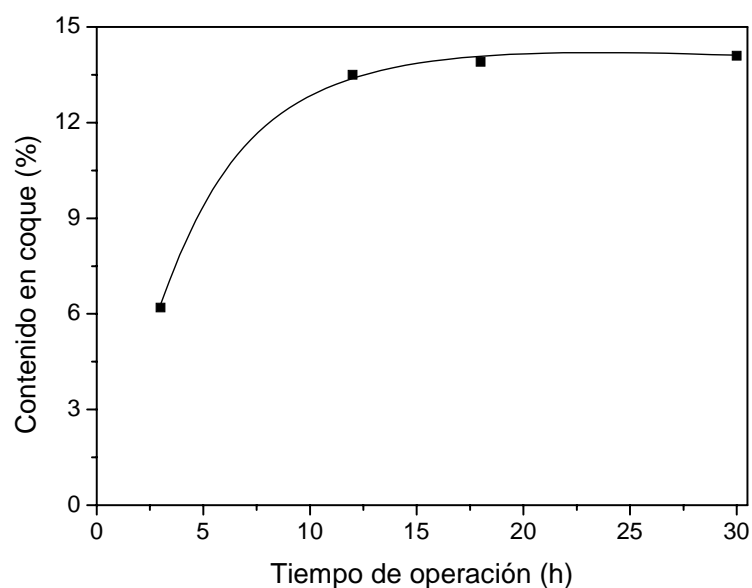


Figura 4.14 Contenido en coque de los catalizadores empleados a 400°C y 46 bar, en función del tiempo de operación

El contenido en coque de los catalizadores prácticamente se duplica al aumentar el tiempo de operación de 3 a 12 horas. Sin embargo, a partir de 12 horas el contenido prácticamente no varía, llegando a alcanzar un valor constante con el tiempo de operación. Este resultado indica que la velocidad de deposición de coque es muy alta durante las primeras horas de operación y más tarde va disminuyendo hasta alcanzar un valor constante cercano a cero.

En la tabla 4.4 se recoge la variación del contenido en coque y su relación H/C para los catalizadores empleados a 400°C y dos presiones diferentes (1 y 46 bar), para dos tiempos de operación.

Tabla 4.4 Relación H/C de coque depositado sobre catalizadores empleados a 400°C

Presión (bar)	Fase	t_{operación} (h)	CC (%)	Relación H/C
1	Gas	3	2,1	0,65
1	Gas	18	2,9	0,58
46	SC	3	6,2	0,53
46	SC	18	13,9	0,52

Se observa que la evolución del coque depositado sobre el catalizador difiere en función de la presión empleada en el ensayo catalítico. Así en fase gas, el contenido en coque aumenta al aumentar el tiempo y su grado de aromaticidad también ya que disminuye su relación H/C. Por el contrario en fase supercrítica el contenido en coque aumenta con el tiempo de operación hasta alcanzar un valor constante, mientras que la naturaleza aromática de dicho coque no evoluciona significativamente con el tiempo.

4.2 ESTUDIO CON HZSM-5 AGLOMERADA

El estudio con el catalizador aglomerado con alúmina comienza con un apartado que aborda la justificación del proceso de aglomeración. A continuación se presentan dos apartados relativos al estudio de la influencia de las variables de operación sobre los parámetros de reacción y sobre el coque depositado, paralelos a los correspondientes al estudio con el catalizador en polvo. Además, en el caso del material aglomerado llevado a cabo un estudio cinético.

4.2.1 Justificación del proceso de aglomeración

El objetivo de la aglomeración es aumentar el tamaño de las partículas a fin de facilitar el manejo del material catalítico y disminuir la pérdida de carga en el lecho catalítico. El material, aglomerado con alúmina, se sometió a un proceso de tamizado, y se seleccionaron dos fracciones con tamaños comprendidos entre 0,5 y 1 mm y entre 0,25 y 0,5 mm.

Para constatar la influencia de la aglomeración, se han realizado una serie de experimentos en las condiciones que se muestran en la tabla 4.5. La masa del material aglomerado empleada en los ensayos es superior a la del material en polvo, teniendo en cuenta la relación entre el aglomerante y la zeolita empleada para llevar a cabo la aglomeración, de tal manera que la cantidad de zeolita empleada como catalizador en ambos ensayos es prácticamente la misma.

Tabla 4.5 Condiciones de los ensayos con HZSM-5 en polvo y aglomerado

Masa catalizador (m_{cat}) 4,5 g (polvo) 5,4 g (aglomerado)
Caudal etilbenceno (Q_{EB}) 0,5 cm ³ ·min ⁻¹
Tiempo de contacto (τ) 68 kg·s·mol ⁻¹ (polvo) 81,4 kg·s·mol ⁻¹ (aglomerado)
Temperatura de reacción (T_R) 300-400°C
Presión (P) 1 bar
Tiempo de operación (t_{op}) 3 h

Al comparar los resultados obtenidos con el material en polvo y el aglomerado con dos tamaños de partícula diferentes (figura 4.15) se observa como las conversiones obtenidas son mayores empleando el material aglomerado que con la zeolita en polvo, al contrario de que lo en principio cabría esperar, ya que lo normal es que debido a la aglomeración una parte de la superficie de los cristales pueda quedar inutilizada o existan resistencias difusionales. Además, el valor de la conversión no varía con el tamaño de partícula, dentro de los valores de diámetro de partícula ensayados. En consecuencia, en los ensayos posteriores se utilizará el material aglomerado en cualquiera de las dos fracciones mencionadas.

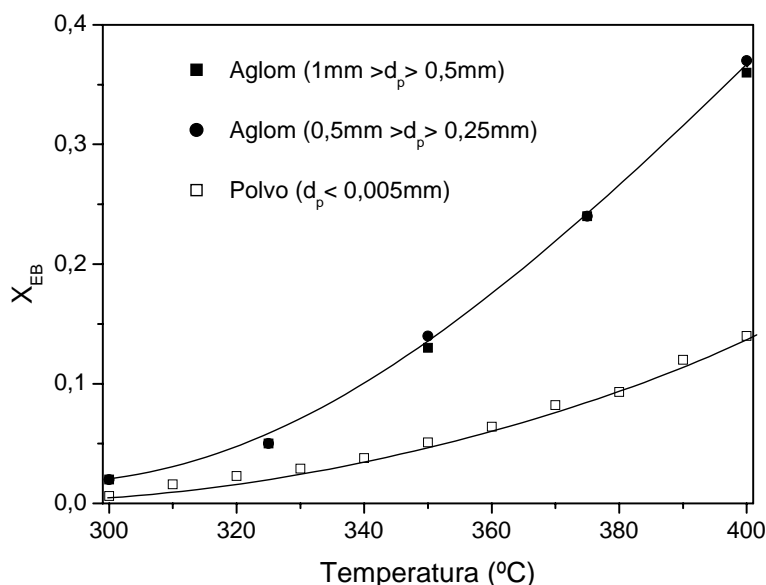


Figura 4.15 Evolución de la conversión con la temperatura con material en polvo y aglomerado

Para constatar el carácter inerte del aglomerante, la alúmina, y así descartar que éste sea la causa del aumento en la conversión, se han realizado una serie de ensayos empleando 4,5 g de la zeolita en polvo mezclada con 0,9 g de alúmina en polvo. Los resultados obtenidos, que se muestran en la figura 4.16, demuestran que la alúmina no es la responsable del aumento de la conversión conseguido con el material aglomerado ya que la zeolita en polvo mezclada con o sin alúmina conducen prácticamente a la misma conversión.

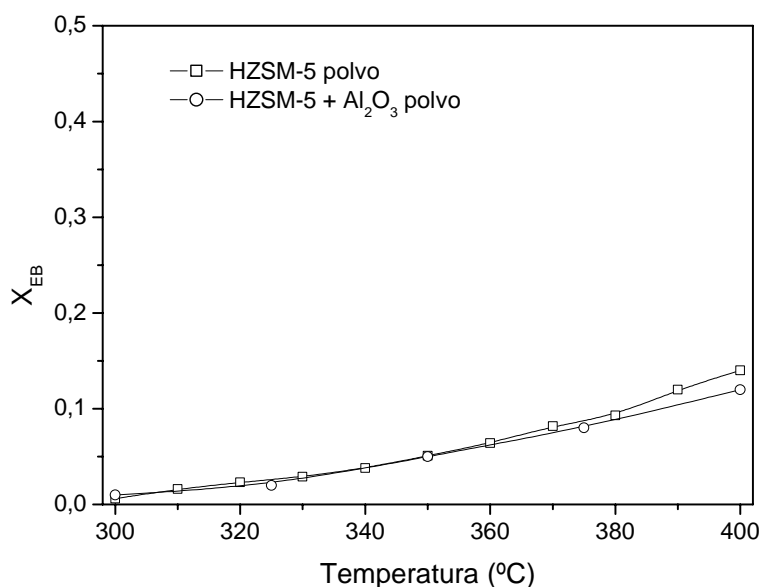


Figura 4.16 Evolución de la conversión con la temperatura con el material en polvo con y sin alúmina

Asimismo, para descartar que el aumento se deba al tratamiento sufrido por el catalizador durante el proceso de aglomeración, se ha sometido al material aglomerado a un proceso final de molienda y se ha probado en reacción, obteniendo el mismo resultado que con la zeolita en polvo original.

Por tanto, se demuestra que las diferencias obtenidas en la conversión con el material en polvo y aglomerado se deben al tamaño de las partículas y por tanto a las propiedades del lecho formado por el catalizador. Para comprobar este hecho se han realizado una serie de ensayos con un lecho formado por 4,5 g de zeolita en polvo sometido a un proceso de compactación por presión, adicional al retacado o empackado habitual. Al lecho formado por el catalizador en polvo empleado en todos los experimentos, y que sólo ha sido retacado, se le ha denominado lecho retacado, mientras que al lecho de catalizador en polvo obtenido por compactación a presión se le ha denominado lecho compactado. En la figura 4.17 se comparan los resultados obtenidos con ambos lechos.

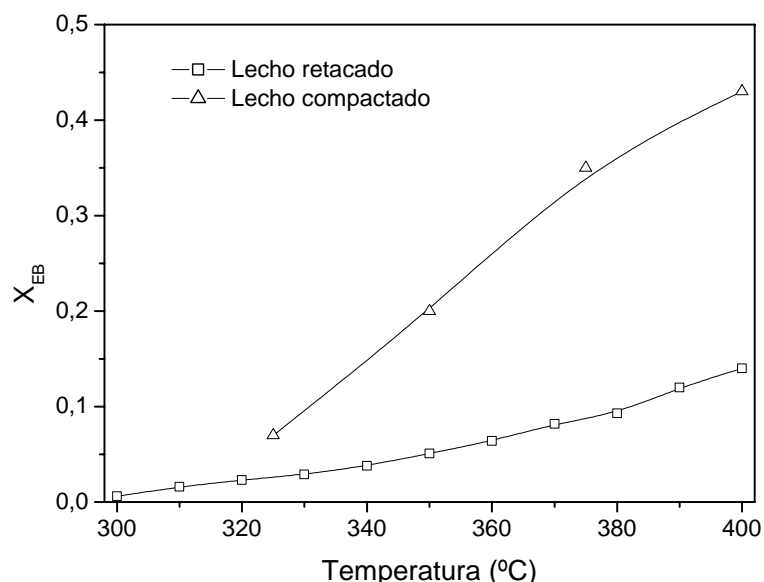


Figura 4.17 Evolución de la conversión con la temperatura en los lechos retacado y compactado

Al emplear el lecho compactado se consiguen mayores conversiones que con el lecho en polvo, similares a las obtenidas con la zeolita aglomerada, aunque para ello se ha tenido que superar una mayor pérdida de carga en el lecho. Esto demuestra que las propiedades del lecho son muy importantes en el proceso, de tal manera que con el lecho retacado el catalizador se encuentra desaprovechado, posiblemente debido a que el etilbenceno fluye por caminos preferenciales y por las paredes, por dónde no sufre prácticamente pérdida de carga. Al compactar el lecho, se desfavorece la formación de los caminos preferenciales y el paso por las paredes y se obliga al etilbenceno a atravesar el lecho de manera más uniforme aunque se requiera superar cierta pérdida de carga, y por ello el catalizador se aprovecha en mayor medida y se obtienen mayores conversiones. De igual manera, al aglomerar el lecho, se consigue disminuir la pérdida de carga, y que

el etilbenceno fluya de manera homogénea por el lecho, aprovechándolo en mayor medida, y obteniendo conversiones mayores.

De igual manera se han comparado las selectividades hacia dietilbenceno obtenidas en las condiciones de la tabla 4.5 con el material en polvo y el aglomerado (figura 4.18).

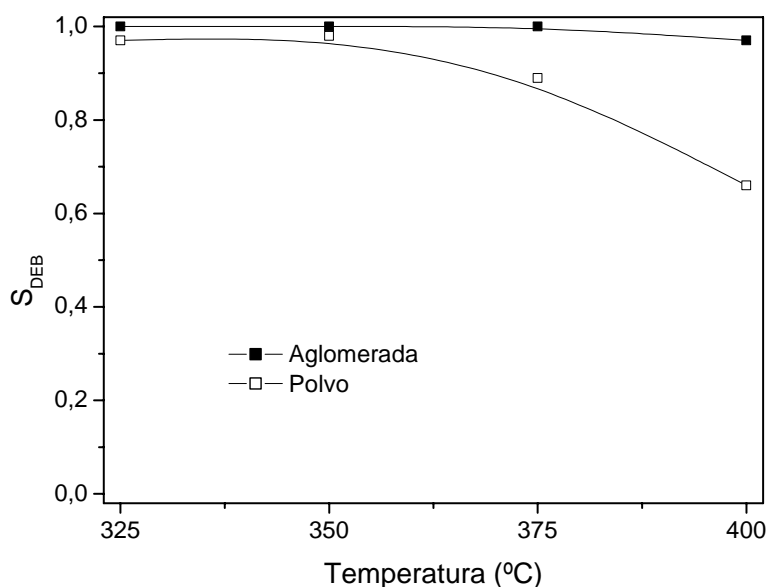


Figura 4.18 Evolución de la selectividad a dietilbenceno con la temperatura con el material en polvo y aglomerado

Se observa como las selectividades obtenidas con el material en polvo son menores que las obtenidas con el material aglomerado. La diferencia entre ambas se incrementa a medida que aumenta la temperatura. Una menor selectividad hacia dietilbenceno obtenida con el material en polvo, indica que las reacciones de desalquilación se encuentran más favorecidas en el lecho en polvo, y esto indica mayores tiempos de contacto entre reactivo y catalizador, ya que la presión y la temperatura son las mismas. Este resultado parece contradictorio con lo comentado sobre la conversión, ya que ésta es menor con el material en polvo, debido a la formación de caminos preferenciales o al paso del reactivo por la pared, disminuyendo el tiempo de contacto real entre reactivo y catalizador. Esto podría explicarse suponiendo que el lecho está compuesto por una serie de regiones interconectadas entre sí de distintas formas. En una de las regiones, la correspondiente a los caminos preferenciales, el fluido presentaría un movimiento rápido (similar al flujo pistón), mientras que otra parte del fluido presentaría un movimiento lento debido a que éste queda retenido por distintas causas en zonas estancadas o muertas. De tal manera que una parte del fluido presenta un tiempo medio de contacto o residencia corto mientras que otras presentan un retardo y por tanto mayores tiempos de contacto. Este comportamiento es muy habitual en lechos formados por sólidos porosos (Levenspiel, 1986). Mientras que el lecho formado por el polvo presenta un

comportamiento de este tipo, el lecho aglomerado debido a su menor pérdida de carga presenta un comportamiento más homogéneo y semejante al flujo pistón, presentando una distribución de tiempo de contacto más estrecha alrededor de un cierto valor.

4.2.2 Efecto de las variables de reacción sobre los parámetros de reacción

Se ha evaluado la influencia de las variables de operación (temperatura, presión, tiempo de contacto y tiempo de operación), así como el efecto de la incorporación de dióxido de carbono al medio de reacción.

a) Efecto de la temperatura

Los ensayos catalíticos para evaluar el efecto de la temperatura se han realizado en las condiciones recogidas en la tabla 4.6.

Tabla 4.6 Condiciones de los ensayos para determinar el efecto de la temperatura

Masa catalizador (m_{cat})
2,7 g
Caudal etilbenceno (Q_{EB})
0,5 cm ³ ·min ⁻¹
Tiempo de contacto (τ)
40,7 kg·s·mol ⁻¹
Temperatura de reacción (T_R)
300-400°C
Presión (P)
1 y 46 bar
Tiempo de operación (t_{op})
3 h

En la figura 4.19 se muestra la evolución de la conversión con la temperatura a dos presiones diferentes, de forma paralela a lo expuesto en el estudio con el material en polvo.

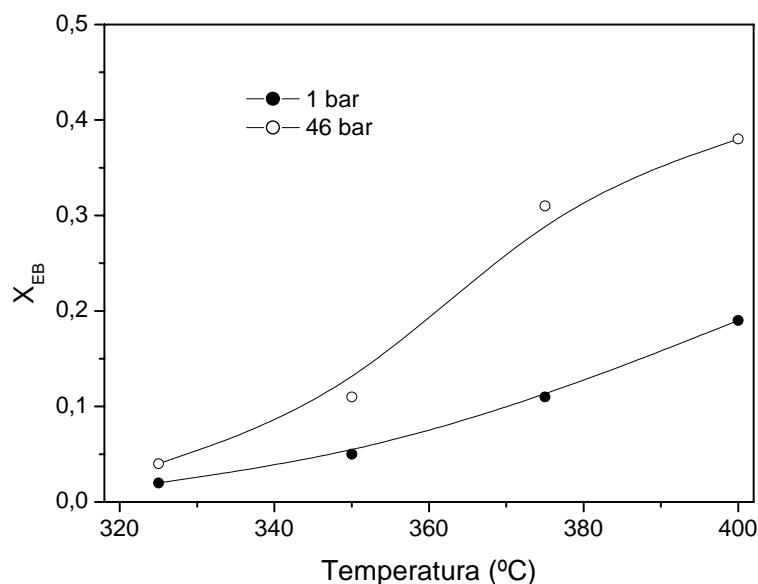


Figura 4.19 Evolución de la conversión con la temperatura sobre el catalizador aglomerado

Al igual que ocurría en el caso del catalizador en polvo, a la presión de 1 bar (fase gas) la evolución de la conversión con la temperatura corresponde a la evolución exponencial predicha por la ecuación de Arrhenius mientras que a 46 bar (fase líquida o supercrítica según sea la temperatura) no ocurre lo mismo. Esto se debe a que en fase supercrítica, un aumento de la temperatura genera, aparte del aumento correspondiente en la constante cinética de la reacción, una ligera pero significativa disminución de la densidad, y por tanto de la concentración del medio, que afecta a la conversión.

Con respecto al efecto de la temperatura sobre la selectividad (figura 4.20), se aprecia como la selectividad hacia dietilbenceno disminuye a temperaturas superiores a 360°C, como ya se expuso en los ensayos realizados con el catalizador en polvo, en donde esta disminución de la selectividad se relacionaba con la aparición de benceno adicional como producto, procedente de reacciones secundarias.

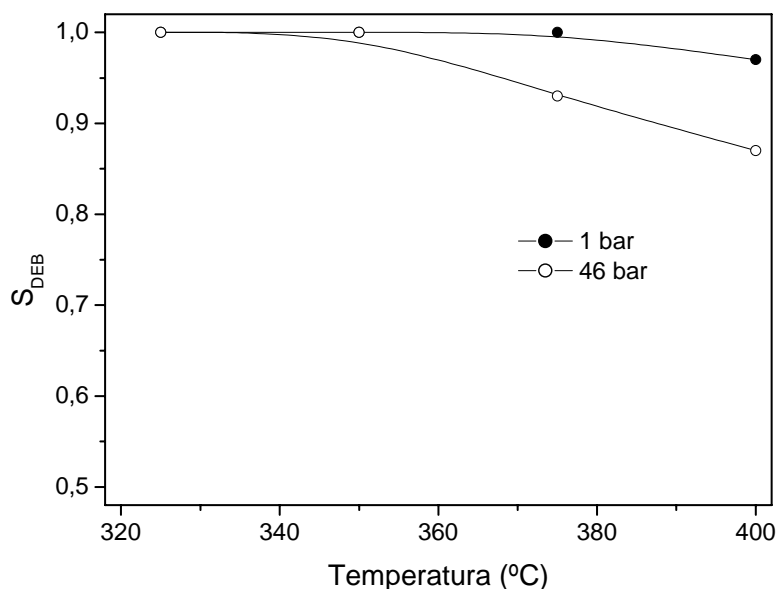


Figura 4.20 Evolución de la selectividad a dietilbenceno con la temperatura sobre el catalizador aglomerado a dos presiones diferentes

Como se puede observar este fenómeno se acentúa para presiones altas, es decir cuando la velocidad de las reacciones se encuentra favorecida por las condiciones de reacción (temperatura y concentración).

En la figura 4.21(a) se presenta la variación de la *p*-selectividad con la temperatura, apreciándose como ésta disminuye con la temperatura a ambas presiones ensayadas. Estos resultados se pueden relacionar con la conversión; así en la figura 4.21(b), se presentan los datos de *p*-selectividad frente a conversión obtenidos a diferentes temperaturas y a las dos presiones comentadas.

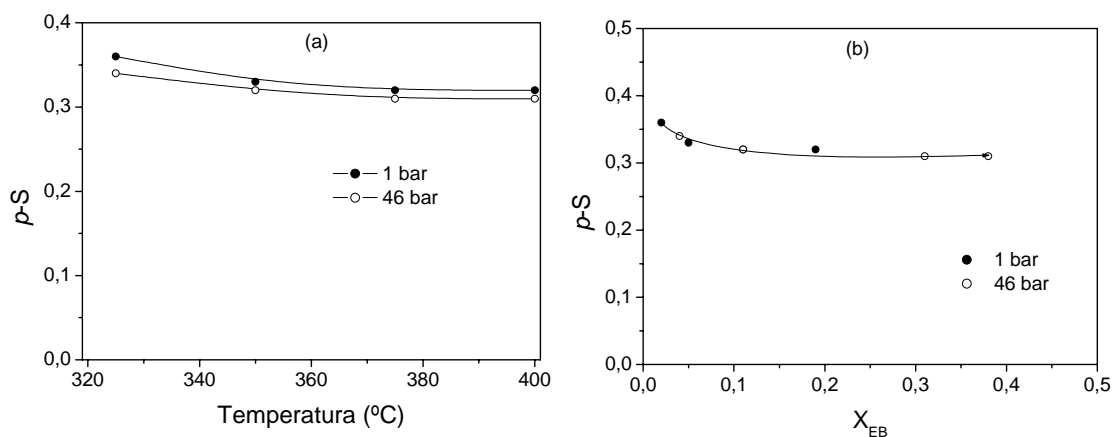


Figura 4.21 Evolución de la p -selectividad: (a) con la temperatura a dos presiones y (b) con la conversión obtenida a distintas temperaturas y dos presiones

A bajas temperaturas, se obtienen conversiones menores del 5 %, y p -selectividades ligeramente superiores a la del equilibrio, mientras que los puntos de mayor conversión se sitúan en la zona horizontal correspondiente al equilibrio termodinámico.

b) Efecto del tiempo de contacto

El efecto del tiempo de contacto sobre la conversión de etilbenceno se puede analizar a partir de los resultados expuestos en la figura 4.22, que se realizaron en las condiciones mostradas en la tabla 4.7.

Tabla 4.7 Condiciones de los ensayos para determinar el efecto del tiempo de contacto

Masa catalizador (m_{cat})
0,7-5,4 g
Caudal etilbenceno (Q_{EB})
0,25-1 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
Tiempo de contacto (τ)
5,3-81,4 $\text{kg} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$
Temperatura de reacción (T_R)
400 $^{\circ}\text{C}$
Presión (P)
1y 46 bar
Tiempo de operación (t_{op})
3 h

La conversión aumenta con el tiempo de contacto a cada presión como cabía esperar, tendiendo hacia la conversión de equilibrio. En fase supercrítica (46 bar), la conversión ya se encuentra muy próxima a la del equilibrio a pequeños tiempos de contacto, por lo que para tiempos mayores su variación es reducida.

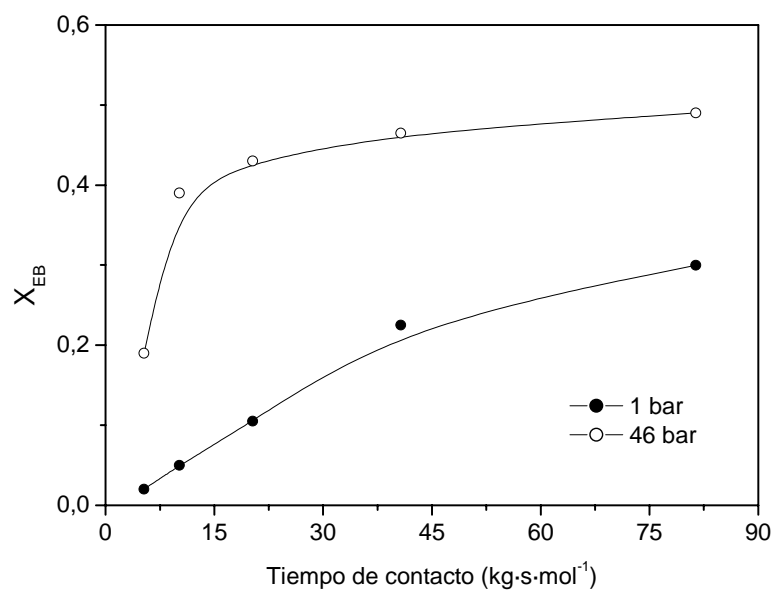


Figura 4.22 Evolución de la conversión con el tiempo de contacto a 400°C y dos presiones

Por otro lado, la influencia del tiempo de contacto sobre la selectividad a dietilbenceno se puede evaluar representando el rendimiento a dietilbenceno en función de la conversión de etilbenceno, como se muestra en la figura 4.23 para ensayos llevados a cabo a diferentes tiempos de contacto y a dos presiones diferentes.

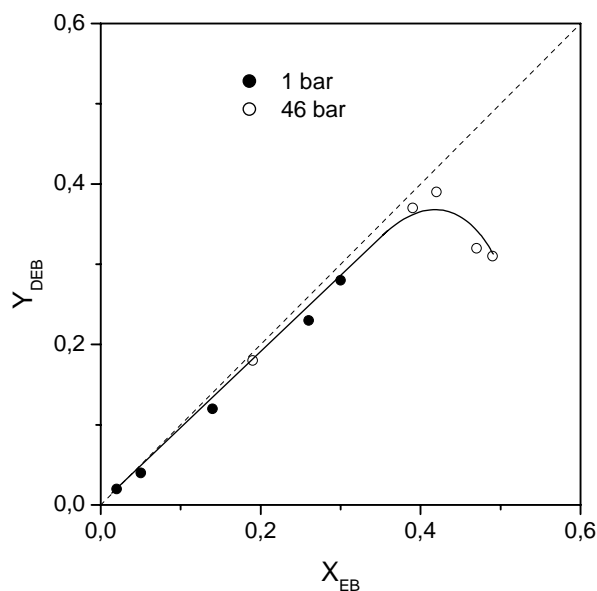


Figura 4.23 Evolución del rendimiento con la conversión a diferentes tiempos de contacto (400°C y dos presiones)

La curva presenta un primer tramo en que la selectividad diferencial, que viene dada por la pendiente de la curva, se mantiene constante y cercana al 100 %. A medida que la conversión aumenta y se acerca a la conversión del equilibrio, los datos determinan una curvatura, que indica una disminución continua de la selectividad diferencial pasando de valores positivos a valores negativos, debido a las reacciones secundarias. Por tanto, a medida que el tiempo de contacto aumenta, también aumenta la conversión y la selectividad permanece constante, hasta que la conversión se encuentra cerca del equilibrio. A partir de entonces los aumentos del tiempo de contacto generan pequeños incrementos de la conversión y reducciones significativas de la selectividad a dietilbenceno. Este hecho se estudia en profundidad en el apartado relativo al estudio cinético.

En relación con la *p*-selectividad en la figura 4.24 se muestra como la *p*-selectividad es ligeramente superior a la del equilibrio para bajas conversiones, correspondientes a pequeños tiempos de contacto.

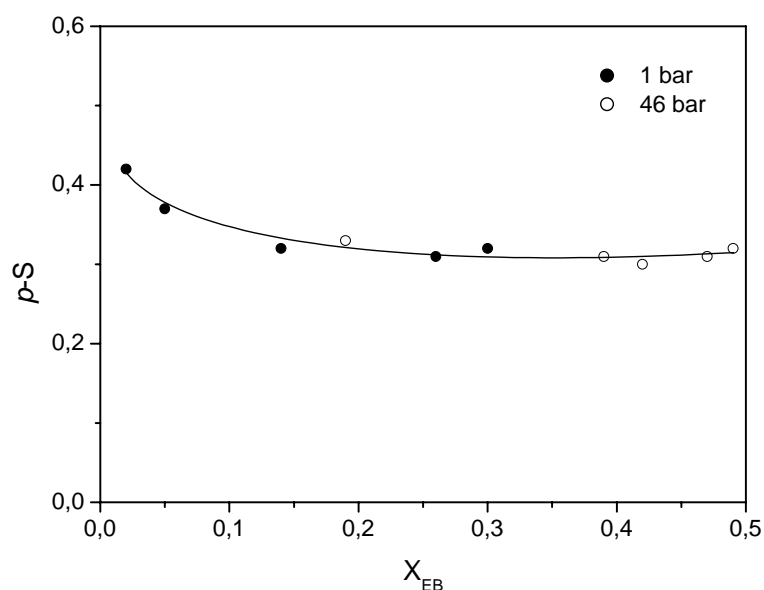


Figura 4.24 Evolución de la *p*-selectividad con la conversión a diferentes tiempos de contacto, 400°C y dos presiones

c) Efecto de la presión

El efecto de la presión se ha estudiado extensamente en una serie de ensayos catalíticos llevados a cabo a 400°C en las condiciones que aparecen en la tabla 4.8.

Tabla 4.8 Condiciones de los ensayos para determinar el efecto de la presión

Masa catalizador (m_{cat})
0,7-5,4 g
Caudal etilbenceno (Q_{EB})
0,25-1 $cm^3 \cdot min^{-1}$
Tiempo de contacto (τ)
5,3-81,4 $kg \cdot s \cdot mol^{-1}$
Temperatura de reacción (T_R)
400°C
Presión (P)
1-91 bar
Tiempo de operación (t_{op})
3 h

Los resultados obtenidos en estos ensayos se muestran en la figura 4.25 en la que se representa la conversión de etilbenceno frente a la presión de operación a diferentes tiempos de contacto.

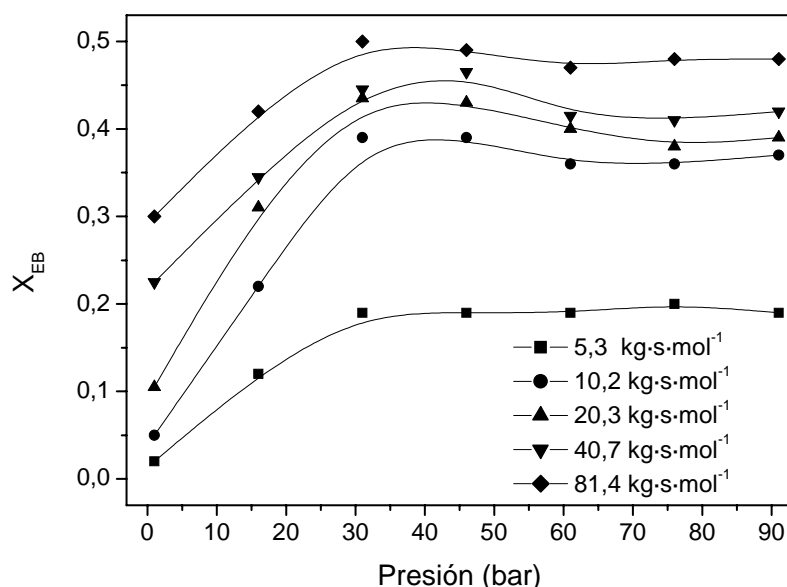


Figura 4.25 Evolución de la conversión con la presión de operación a diferentes tiempos de contacto

La conversión aumenta con la presión, independientemente del tiempo de contacto, hasta alcanzar un valor constante, como ocurría en los ensayos llevados a cabo con el catalizador en polvo. La estabilización de la conversión se produce en todos los casos a partir de la presión crítica (36 bar).

Las curvas correspondientes a los mayores tiempos de contacto se aproximan entre sí debido a la cercanía al equilibrio termodinámico. Por otra parte, a tiempos de contacto elevados se observa un máximo de conversión en torno a la presión crítica, que puede deberse a las especiales propiedades del medio en las proximidades del punto crítico.

Con respecto al efecto de la presión sobre la selectividad hacia dietilbenceno, debe tenerse en cuenta también la influencia de la temperatura, ya que ambas variables interaccionan, como se puso de manifiesto al estudiar el efecto de la temperatura. Por ello, el efecto de la presión sobre la selectividad hacia dietilbenceno se ha estudiado a 400°C.

A modo de ejemplo, en la figura 4.26 se presenta la evolución de la selectividad a dietilbenceno con la presión en ensayos realizados en las condiciones indicadas en la tabla 4.8 para un único tiempo de contacto de 40,7 kg·s·mol⁻¹.

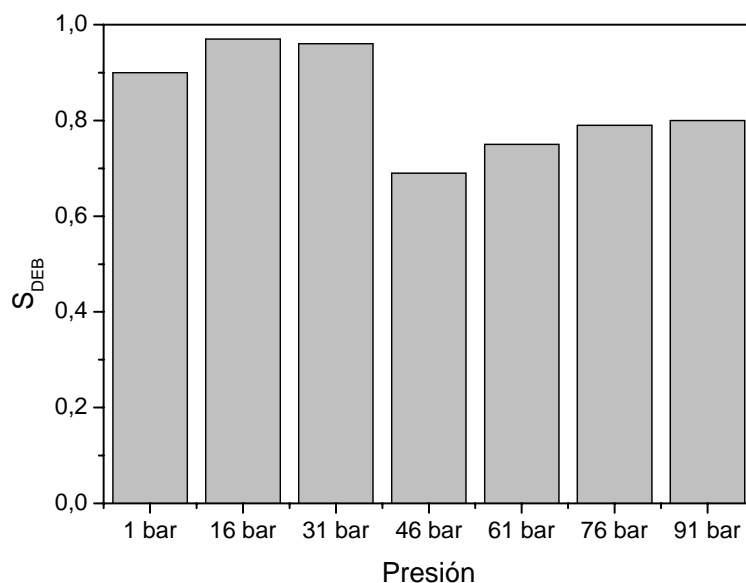


Figura 4.26 Evolución de la selectividad hacia dietilbenceno con la presión a 400°C y un tiempo de contacto de 40,7 kg·s·mol⁻¹

La selectividad hacia dietilbenceno se mantiene constante y cercana a 1 hasta presiones próximas a la crítica (36 bar); disminuye bruscamente a 46 bar, aumentando ligeramente a presiones más elevadas. Por tanto, en torno a 46 bar se genera un mínimo de selectividad, lo que implica que las reacciones de desalquilación se encuentran más favorecidas. Esto mismo ocurría con la conversión, que presentaba un máximo en torno a la misma presión, lo que indica que la reacción de desproporción también se favorece en estas condiciones. Esto indica que en el punto crítico o sus proximidades las reacciones se favorecen, tanto la principal como las secundarias, aunque es necesario recordar que el control de las condiciones experimentales en esa zona es complejo.

En estos mismos ensayos, la *p*-selectividad obtenida corresponde a la del equilibrio, y por tanto si se representa en función de la conversión, los puntos se encuentran en la zona horizontal correspondiente al equilibrio (figura 4.27).

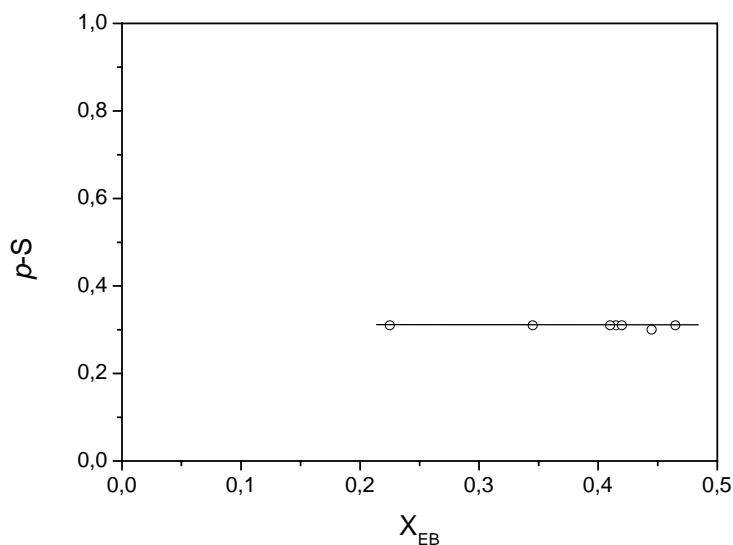


Figura 4.27 Evolución de la p -selectividad con la conversión a distintas presiones y un tiempo de contacto de $40,7 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$

d) Efecto del tiempo de operación

El efecto del tiempo de operación se estudia a partir de los resultados obtenidos en los ensayos llevados a cabo en las condiciones mostradas en la tabla 4.9.

Tabla 4.9 Condiciones de los ensayos para determinar el efecto del tiempo de operación

Masa catalizador (m_{cat})
2,7 g
Caudal etilbenceno (Q_{EB})
$0,5 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$
Tiempo de contacto (τ)
$40,7 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$
Temperatura de reacción (T_R)
400°C
Presión (P)
1 y 46 bar
Tiempo de operación (t_{op})
18 h

En la figura 4.28 se muestra la evolución de la conversión de etilbenceno con el tiempo de operación, a dos presiones diferentes, 1 y 46 bar, para las que el medio de reacción se encuentra en fase gas y supercrítica, respectivamente.

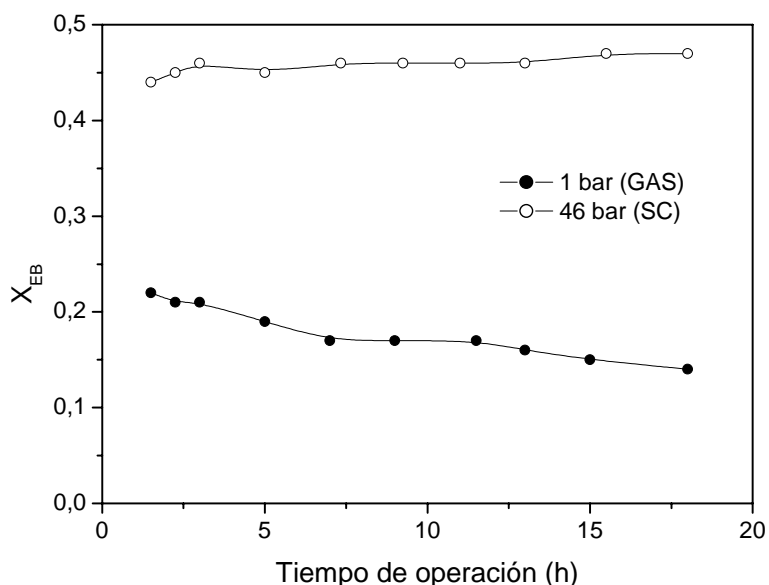


Figura 4.28 Evolución de la conversión con el tiempo de operación a 400°C y dos presiones

La conversión obtenida en condiciones supercríticas se mantiene constante con el tiempo de operación o incluso aumenta ligeramente, mientras que en fase gas la conversión disminuye claramente desde el principio. Este ligera desactivación en fase gas ha sido publicada por otros autores para esta misma reacción (Niu y Hofmann, 1995) y para otras reacciones con el mismo tipo de mecanismo (Wang y col., 2009).

La hipótesis de partida es que la desactivación podía ser debida a la coquización de los centros ácidos más fuertes. Para comprobarlo, se llevó a cabo en primer lugar un ensayo con un tiempo de operación superior (30 horas) con el objetivo de determinar si finalmente se consigue un nivel de conversión estable tras la supuesta desactivación inicial y en segundo lugar se realizó un ensayo empleando un catalizador previamente utilizado durante 3 horas a una presión superior con el objetivo de comprobar la hipótesis propuesta. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 4.29.

La conversión en fase gas con el catalizador fresco para tiempos de operación más largos parece estabilizarse finalmente, mientras que en el caso del catalizador ya utilizado, la conversión permanece más o menos constante desde el principio y con un valor similar al conseguido tras 30 horas de operación con el catalizador fresco. Por lo tanto, estos resultados corroboran la hipótesis planteada, por la cual los catalizadores presentan una primera desactivación debida a la coquización de los centros ácidos más fuertes. En fase supercrítica, esta etapa parece ser muy rápida ya que desde el primer instante analizado la conversión permanece más o menos estable mientras que en el caso concreto de

la fase gas este proceso parece ser más lento, requiriéndose un cierto tiempo para alcanzar el estado estacionario. Al emplear el catalizador previamente utilizado en condiciones más severas, éste ya se encuentra “desactivado” y por ello la conversión se mantiene constante desde el principio, y es menor a la que presenta el catalizador fresco inicialmente.

Además de la desactivación inicial de los centros más fuertes, no se ha observado ningún proceso de desactivación en el tiempo de operación ensayado, lo cual parece lógico ya que la zeolita ZSM-5 es considerada una de las más estables frente a la desactivación.

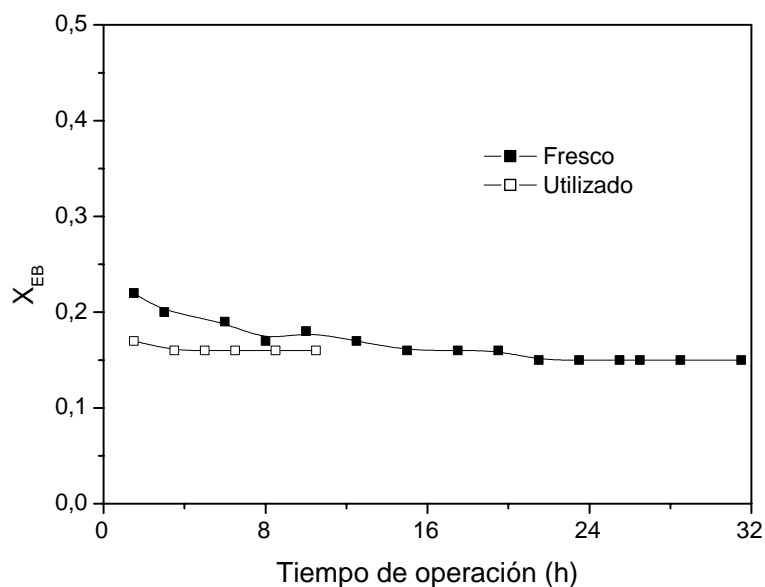


Figura 4.29 Evolución de la conversión con el tiempo de operación a 400°C en fase gas para dos catalizadores (fresco y utilizado)

Con respecto a la selectividad a dietilbenceno y a la *p*-selectividad, no se han observado cambios significativos con el tiempo de operación en los intervalos estudiados.

e) Efecto del empleo de dióxido de carbono como diluyente

La influencia del empleo del dióxido de carbono como diluyente en condiciones supercríticas se estudia en primer lugar a partir de unos ensayos llevados a cabo modificando la composición del medio de reacción, aumentando la relación dióxido de carbono-etilbenceno empleada. Los ensayos se han llevado a cabo en las condiciones de la tabla 4.10.

Tabla 4.10 Condiciones de los ensayos para determinar el efecto del contenido en dióxido de carbono

Masa catalizador (m_{cat})
0,7 g
Caudal etilbenceno (Q_{EB})
1 cm ³ ·min ⁻¹
Caudal dióxido de carbono (Q_{CO2})
0-0,15 cm ³ ·min ⁻¹
Tiempo de contacto (τ)
5,3 kg·s·mol ⁻¹
Temperatura de reacción (T_R)
400°C
Presión (P)
91 bar
Tiempo de operación (t_{op})
3 h

En la figura 4.30 se muestran las condiciones de trabajo elegidas en relación con el diagrama de fases para cada una de las mezclas utilizadas. En los cuatro casos, el medio de reacción se encuentra en fase supercrítica aunque la distancia respecto al punto crítico de cada mezcla se reduce a medida que aumenta la relación diluyente-etilbenceno.

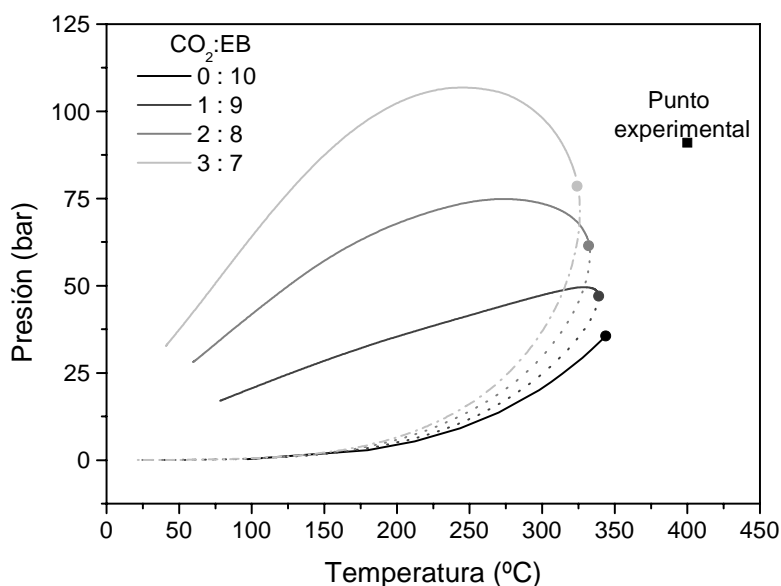


Figura 4.30 Condiciones experimentales en el estudio de la influencia del diluyente

En la figura 4.31 se muestran los resultados de estos ensayos apreciándose que la conversión disminuye ligeramente al incrementarse la relación $CO_2:EB$ en la mezcla de reacción. Este efecto puede atribuirse a la disminución de la densidad del medio y consecuentemente de la concentración del reactivo, a medida que se incorpora mayor cantidad del diluyente. Como se analizó en el apartado 3.3.2, la densidad del medio disminuye debido a los cambios que se producen en el diagrama de fases al aumentar la proporción de diluyente, ya que al aumentar ésta, el punto crítico de la mezcla, que presenta menores densidades, se

encuentra más próximo a las condiciones experimentales. Por tanto, a pesar de que el dióxido de carbono es inerte con respecto a la reacción, su presencia afecta a las condiciones del medio, por la modificación del diagrama de fases. En este caso, su influencia es ligeramente negativa ya que provoca una disminución de la conversión.

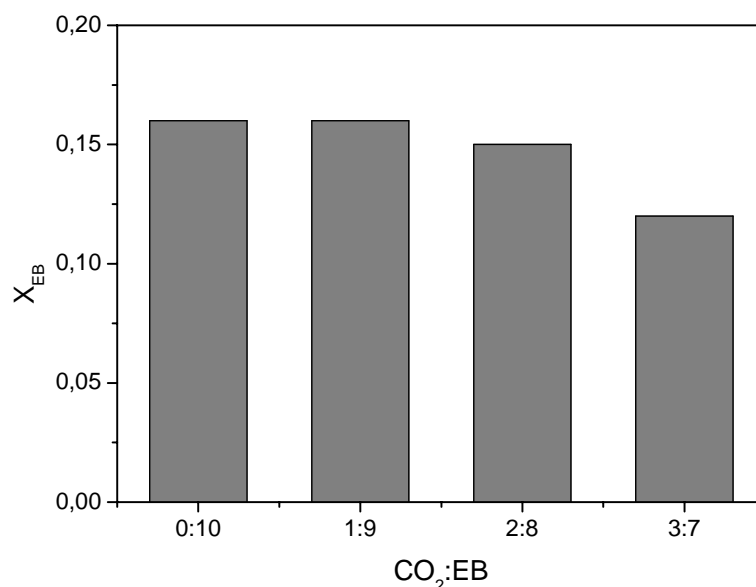


Figura 4.31 Evolución de la conversión con el empleo de dióxido de carbono a 400°C y 91 bar (SC)

Con respecto a los demás parámetros de la reacción, selectividad hacia dietilbenceno y *p*-selectividad, se puede añadir que no existe ninguna variación apreciable con el aumento de la proporción del diluyente en el medio.

Para completar el análisis del efecto de la incorporación del diluyente, se ha analizado el efecto combinado del empleo del diluyente con la presión y la temperatura, operando en las condiciones que se indican en la tabla 4.11.

Tabla 4.11 Condiciones de los ensayos para determinar el efecto combinado del empleo del dióxido de carbono como diluyente con la temperatura y la presión

Masa catalizador (m_{cat})
0,7 g
Caudal etilbenceno (Q_{EB})
1 cm ³ ·min ⁻¹
Caudal dióxido de carbono (Q_{CO2})
0,15 cm ³ ·min ⁻¹
Tiempo de contacto (τ)
5,3 kg·s·mol ⁻¹
Temperatura de reacción (T_R)
350-400°C
Presión (P)
61-91 bar
Tiempo de operación (t_{op})
3 h

En estas condiciones la relación $\text{CO}_2\text{:EB}$ de la mezcla reaccionante es 3:7 y la presión y la temperatura crítica de la mezcla son 324°C y 78,5 bar. Las presiones elegidas para el ensayo se sitúan por encima y por debajo de dicho punto crítico, no pudiendo reducir la presión a valores menores, por limitaciones técnicas. En la figura 4.32 se muestra la evolución de la conversión con la presión obtenida a 400°C .

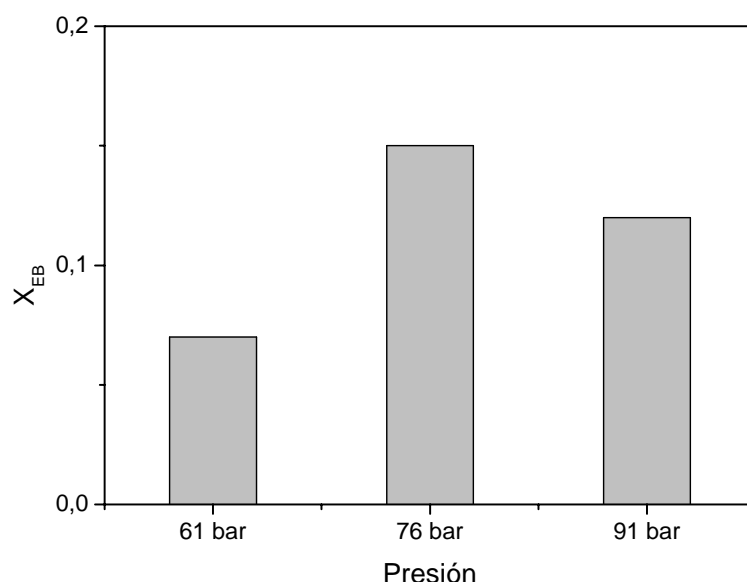


Figura 4.32 Evolución de la conversión con la presión ($T=400^\circ\text{C}$)

La conversión alcanza un valor máximo a la presión de 76 bar, muy próxima a la crítica, al igual que ocurría en los ensayos sin diluyente. Luego la presencia del dióxido de carbono lo único que altera es el diagrama de fases y la posición relativa del punto experimental respecto al punto crítico de la mezcla de reacción. La misma conclusión se puede obtener al estudiar el efecto combinado del empleo del diluyente y la temperatura (figura 4.33).

En los tres casos ensayados el medio de reacción se encuentra en fase supercrítica, ya que la temperatura es superior a la crítica. Menores temperaturas de reacción no han sido ensayadas ya que a esa presión el medio de reacción no sería homogéneo por la coexistencia de fases. Análogamente a lo que ocurría en los ensayos sin diluyente, la conversión aumenta con la temperatura, debido al aumento en la constante cinética. El empleo de dióxido de carbono en estas condiciones no provoca ningún cambio en la evolución de los parámetros de reacción con la presión y la temperatura.

En resumen, teniendo en cuenta los resultados, el empleo de dióxido de carbono no presenta ninguna ventaja frente al empleo del reactivo puro.

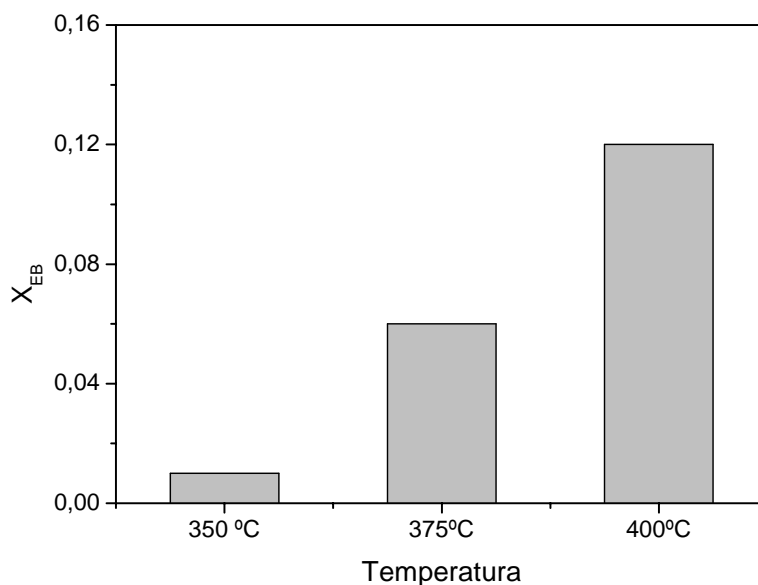


Figura 4.33 Evolución de la conversión con la temperatura (P=91 bar)

4.2.3 Efecto de las variables de operación sobre el coque depositado en los catalizadores empleados

Este estudio relativo al coque depositado se ha realizado considerando las mismas variables que en el caso del catalizador en polvo, y además el efecto del diluyente. Las conclusiones obtenidas coinciden con el catalizador en polvo aunque en este caso el estudio es más amplio y permite realizar un estudio más profundo. La deposición de coque se produce a través de dos etapas simultáneas, la formación de coque y su retención sobre el sólido. En la etapa de formación de coque, la formación de precursores de coque es determinante mientras que en la retención de precursores de coque, las propiedades del medio son limitantes. En este estudio se ha pretendido estudiar qué etapa, formación o retención, está controlando en cada momento en función de las condiciones experimentales. Para ello, además de analizar el coque depositado sobre los catalizadores, se ha estudiado la formación de precursores de coque tales como etileno, mediante reacciones secundarias de desalquilación, así como la concentración en el efluente del reactor de precursores de coque de naturaleza poliaromática, tales como compuestos de la familia del naftaleno y de la familia del difeniletano.

a) Efecto de la temperatura

El efecto de esta variable se ha estudiado a la presión de 46 bar, en las condiciones que se presentan en la tabla 4.12.

Tabla 4.12 Condiciones de los ensayos para determinar el efecto de la temperatura sobre el coque

Masa catalizador (m_{cat})
2,7 g
Caudal etilbenceno (Q_{EB})
$0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
Tiempo de contacto (τ)
$40,7 \text{ kg} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$
Temperatura de reacción (T_R)
350, 375 y 400°C
Presión (P)
46 bar
Tiempo de operación (t_{op})
5 h

La evolución del contenido en coque de los catalizadores ensayados con la temperatura se presenta en la figura 4.34. El contenido en coque aumenta con la temperatura aunque dicho aumento no se produce de forma progresiva, como cabría esperar si dependiera del cambio de alguna de las propiedades del sistema con la temperatura, sino que se trata de un aumento brusco a cierta temperatura entre 375°C y 400°C . Este comportamiento, igual que ocurría en el caso del catalizador en polvo, guarda cierta similitud con la evolución que sufre la selectividad con la temperatura (figura 4.18). Este resultado confirma que parece existir una relación entre la deposición de coque sobre los catalizadores y la aparición de reacciones secundarias de desalquilación, entre cuyos productos de reacción se encuentra el etileno, que es considerado precursor de coque debido a su alta reactividad y tendencia a la polimerización. Esto concuerda con lo propuesto por Huang y col. (2009), que afirman que las moléculas el etileno y los etilcaciones son los principales responsables de la formación del coque en la desproporción de etilbenceno.

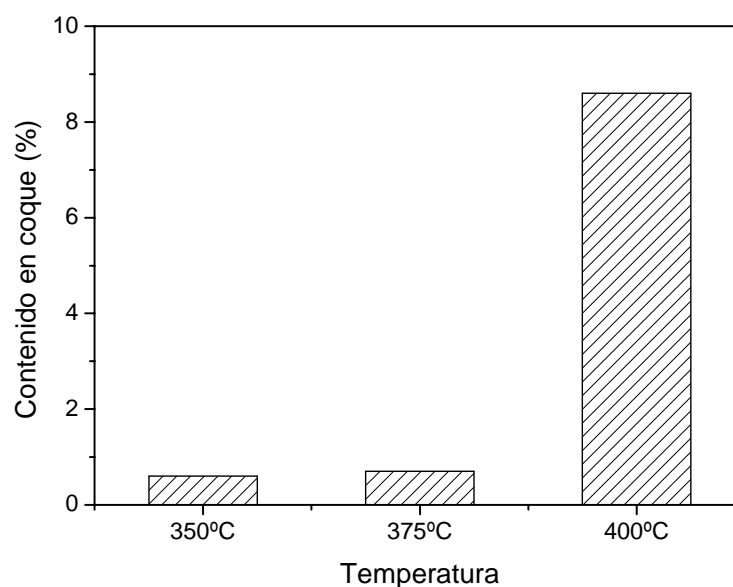


Figura 4.34 Evolución del contenido en coque con la temperatura a 46 bar

Asimismo, estos resultados demuestran que en estas condiciones la etapa de formación de coque parece ser la etapa determinante en la deposición de coque al producirse a través de la formación de etileno.

Además del contenido en coque, se ha analizado el contenido de compuestos secundarios de naturaleza poliaromática que se encuentran en muy pequeñas concentraciones y que son considerados precursores de coque en el efluente del reactor. En la figura 4.35 se muestra la evolución con la temperatura del naftaleno, como compuesto representativo de compuestos poliaromáticos condensados, y del difeniletano, en representación de compuestos poliaromáticos cuyos anillos se encuentran unidos por cadenas alifáticas. La presencia de difeniletano en mayor medida que naftaleno parece indicar, según Manos y Hofmann (1991), que el mecanismo de formación de coque se inicia por la formación de dos anillos aromáticos a través de una cadena alifática, seguido posiblemente de la condensación de los anillos aromáticos. Sin embargo, la proporción de ambos compuestos en el efluente aumenta con la temperatura de manera lineal, lo que no concuerda con la evolución brusca del contenido en coque con la temperatura. Por ello, no parece que exista una relación directa entre la presencia de estos compuestos en el efluente y el contenido en coque; es decir, la formación de estos precursores de coque, que probablemente tiene lugar en la superficie de los cristales mediante mecanismos bimoleculares, no parece ser la etapa determinante en la formación del coque, como algunos autores han publicado, sino más bien la formación del etileno, aunque posiblemente sí colaboren en las reacciones de formación.

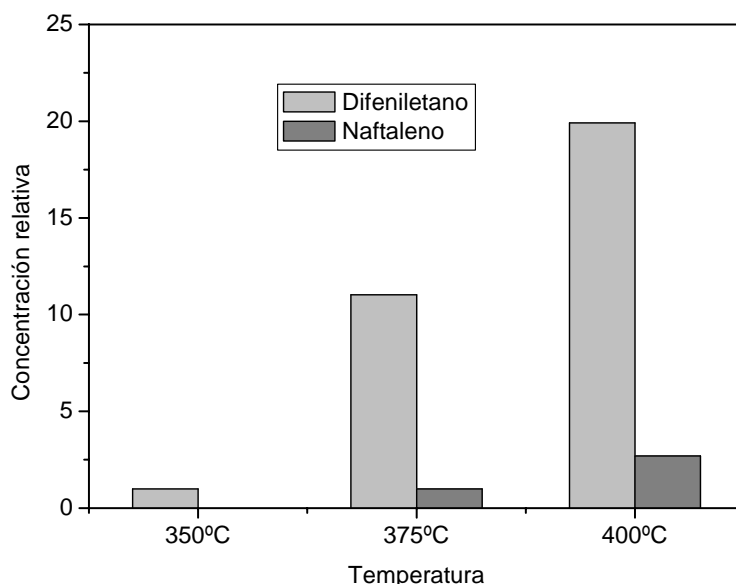


Figura 4.35 Concentración relativa de compuestos poliaromáticos en los efluentes de salida del reactor en función de la temperatura a 46 bar

b) Efecto del tiempo de contacto

Para estudiar el efecto del tiempo de contacto sobre el contenido en coque se han realizado una serie de ensayos en las condiciones expresadas a la tabla 4.13. La temperatura empleada fue 400°C a fin de que la cantidad de coque fuese significativa.

Tabla 4.13 Condiciones de los ensayos para determinar el efecto del tiempo de contacto sobre el coque

Masa catalizador (m_{cat})
2,7 g
Caudal etilbenceno (Q_{EB})
0,25-1 cm ³ ·min ⁻¹
Tiempo de contacto (τ)
20,3-81,4 kg·s·mol ⁻¹
Temperatura de reacción (T_R)
400°C
Presión (P)
1y 46 bar
Tiempo de operación (t_{op})
5 h

Los resultados obtenidos para tres tiempos de contacto se presentan en la figura 4.36, para las dos presiones empleadas, 1 bar (gas) y 46 bar (SC). Además se ha incluido en la gráfica los valores de la relación H/C obtenida para el caso de 46 bar; en los ensayos realizados a 1 bar el contenido en coque es pequeño y no es posible determinar esta relación.

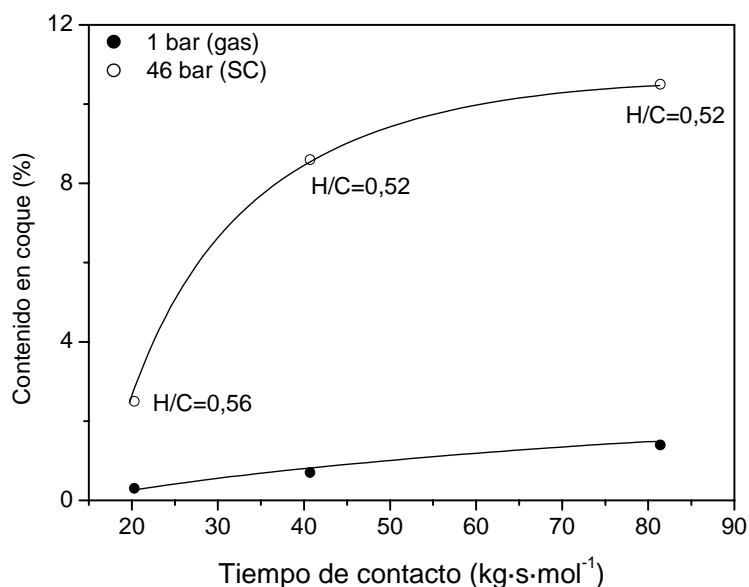


Figura 4.36 Evolución del contenido en coque con el tiempo de contacto a dos presiones

El contenido en coque es más elevado en condiciones supercríticas que en fase gas para todos los tiempos de contacto ensayados.

El contenido en coque aumenta con el tiempo de contacto para ambas presiones, apreciándose mejor este aumento para 46 bar. Además, a medida que se incrementa el tiempo de contacto, la relación H/C disminuye indicando que el coque depositado sobre los catalizadores presenta mayor grado de aromaticidad, acercándose a un valor constante e igual a 0,52. Este valor se encuentra dentro del intervalo típico del coque poliaromático, denominado coque de alta temperatura por Guisnet y Magnoux (2001).

Por otro lado, se puede observar como las curvas de contenido en coque en función del tiempo de contacto son crecientes y asintóticas. Estas curvas presentan la misma tendencia que el rendimiento hacia la reacción de desalquilación con el tiempo de contacto, de tal manera que la relación existente entre el contenido en coque y dicho rendimiento presentan una relación prácticamente lineal (figura 4.37). A la vista de los resultados presentados hasta este momento, se ha relacionado el contenido en coque con la conversión por un lado y con la selectividad hacia la desalquilación por otro, puesto que el rendimiento hacia la desalquilación, definido como el producto de la conversión por la selectividad a la desalquilación, incluye ambos conceptos. Por tanto, la relación existente entre el coque depositado y el rendimiento hacia la desalquilación indica que en las condiciones ensayadas la etapa de formación de coque es limitante en estas condiciones, estando a su vez esta etapa controlada por la formación de moléculas de etileno mediante desalquilación.

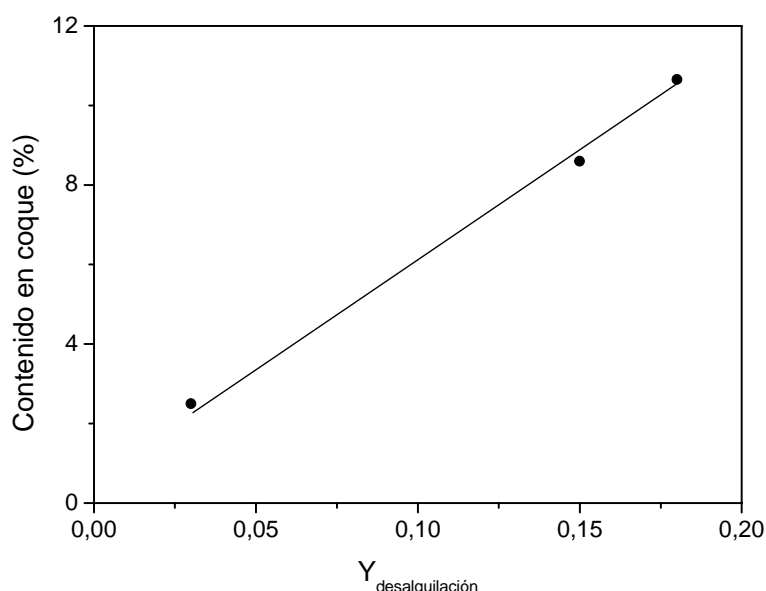


Figura 4.37 Relación entre el contenido en coque y el rendimiento a la desalquilación

c) Efecto de la presión

El contenido en coque de los catalizadores ensayados a diferentes presiones en las condiciones de la tabla 4.14, se muestra en la figura 4.38. Este estudio se ha realizado en un intervalo más amplio de presiones (hasta 91 bar) que su homólogo con el catalizador en polvo (hasta 46 bar).

Tabla 4.14 Condiciones de los ensayos para determinar el efecto de la presión sobre el coque

Masa catalizador (m_{cat})
2,7 g
Caudal etilbenceno (Q_{EB})
1 cm ³ ·min ⁻¹
Tiempo de contacto (τ)
20,3 kg·s·mol ⁻¹
Temperatura de reacción (T_R)
400°C
Presión (P)
1-91 bar
Tiempo de operación (t_{op})
5 h

El contenido en coque de los catalizadores ensayados aumenta al incrementarse la presión, alcanzando un máximo hacia 31 bar, a partir del cual disminuye hasta un valor similar al obtenido a 1 bar. El máximo se sitúa alrededor de la presión crítica, lo que implica que el contenido en coque aumenta con la presión en fase gas, mientras que disminuye en fase supercrítica.

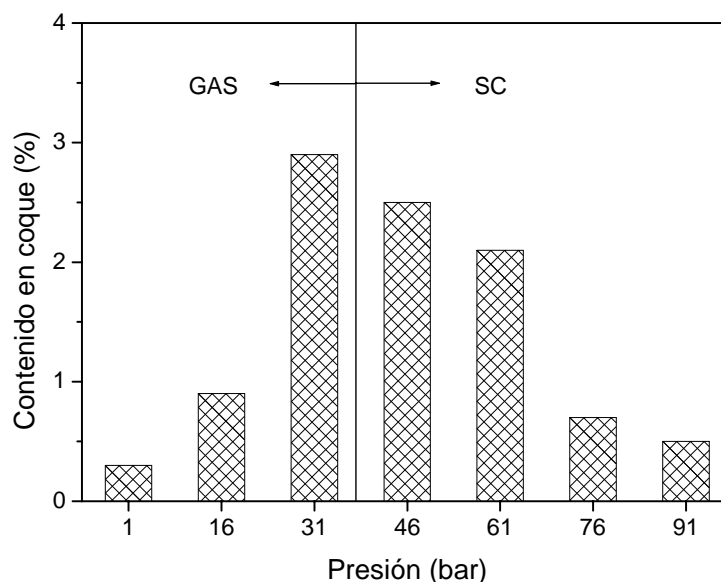


Figura 4.38 Evolución del contenido en coque con la presión a 400°C

La tendencia que presenta el contenido en coque con la presión se asemeja a la tendencia de la conversión con esta variable. Sin embargo, en la figura 4.39 se ha representado el contenido en coque de los catalizadores ensayados frente a la conversión obtenida con ellos para demostrar que la conversión por sí sola no

explica los resultados de la figura 4.38. En la citada figura se observa que los datos experimentales no se sitúan sobre una misma curva, sino que se distinguen dos tramos: uno en el que el contenido en coque aumenta con la conversión, y otro en el que el contenido en coque disminuye claramente, aunque la conversión se mantiene sensiblemente constante y en un valor elevado (en torno a 0,4).

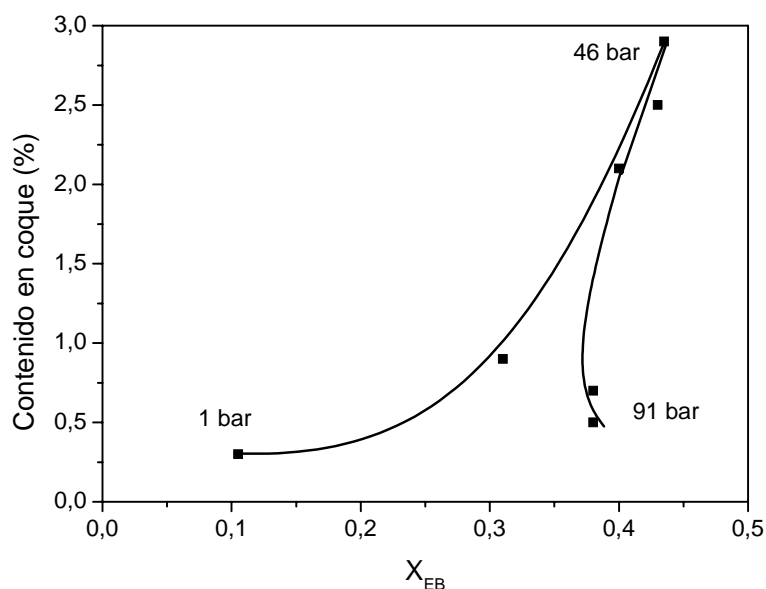


Figura 4.39 Evolución del contenido en coque con la conversión de etilbenceno a 400°C

Si se considera conjuntamente la conversión del reactivo y la selectividad hacia la desalquilación mediante el rendimiento de la desalquilación ($Y_{\text{desalquilación}}$), se obtienen los resultados que se muestran en la figura 4.40.

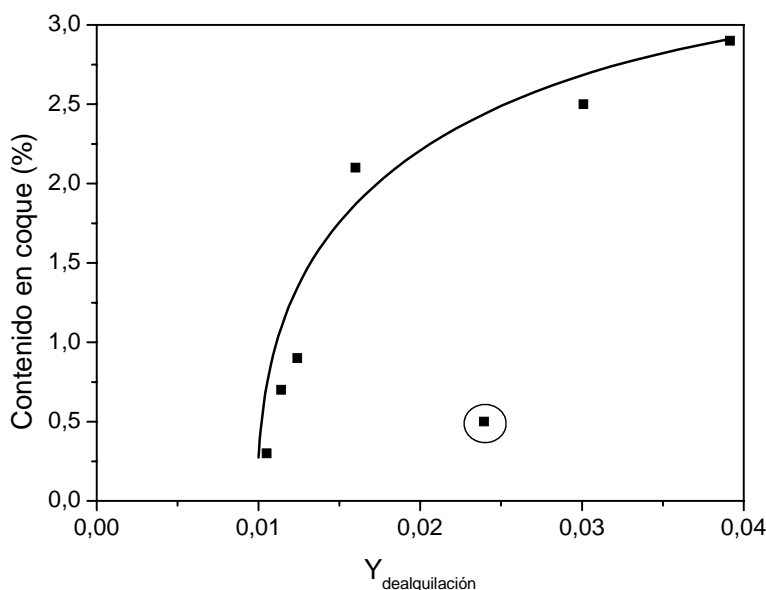


Figura 4.40 Evolución del contenido en coque con rendimiento de desalquilación a 400°C

Se observa como la mayoría de los puntos siguen una tendencia ascendente que indica que el contenido en coque tiene una relación directa con el rendimiento de la desalquilación, es decir cuando se producen en mayor extensión las reacciones de desalquilación y por tanto aumenta la formación de etileno, precursor de coque. Sin embargo, la relación existente no es lineal y todos los puntos experimentales no se sitúan sobre la curva, especialmente el correspondiente a 91 bar. Habría que considerar otras variables teniendo en cuenta que el contenido en coque de estos catalizadores es consecuencia tanto de la formación de coque como de su retención. Así, aunque las condiciones experimentales sean propicias a la formación de coque, si además favorecen su extracción, el coque no se acumula, aumentando la estabilidad del catalizador, mediante un proceso denominado regeneración *in situ*. Subramaniam y Saim (1998) patentaron un proceso para la regeneración *in situ* de catalizadores ácidos en diferentes reacciones. Para lograrlo de forma eficaz proponen que la temperatura de operación se encuentre entre 1 y 1,2 veces la temperatura crítica y que la presión se sitúe entre la crítica y la necesaria para que la densidad del medio de reacción sea superior a $0,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Con el fin de comprobar si el sistema de reacción se encuentra en las condiciones descritas por Subramaniam y Saim, en la figura 4.41 se representa el contenido en coque de los experimentos comentados anteriormente frente a la densidad del medio a cada presión, teniendo en cuenta que los experimentos se realizaron a 400°C , 1,15 veces la temperatura crítica.

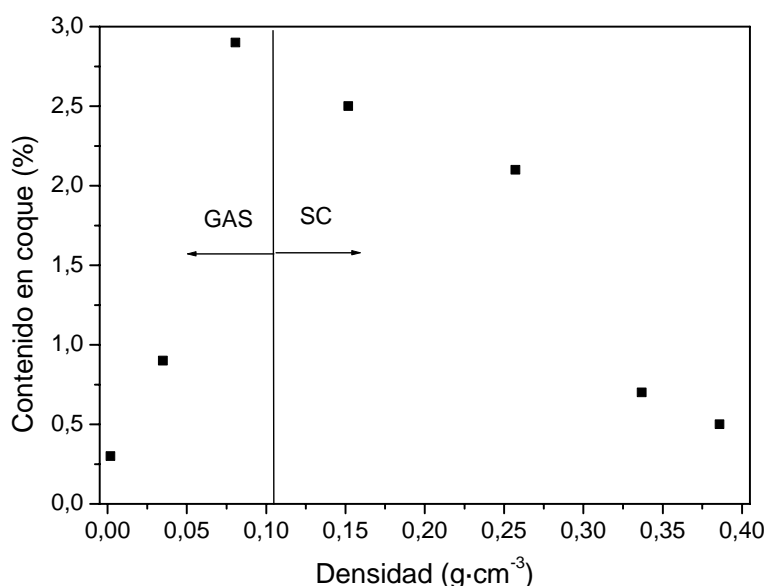


Figura 4.41 Evolución del contenido en coque en función de la densidad del medio ($T=1,15\cdot T_c$)

El contenido en coque sigue mostrando un máximo próximo al punto crítico. Se comprueba como la llamada regeneración *in situ* se consigue a densidades cercanas a $0,40 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, dónde el contenido en coque en fase supercrítica es similar al obtenido en fase gas.

En resumen, a medida que la densidad del medio de reacción se incrementa, la conversión de etilbenceno aumenta ya que se favorecen tanto la reacción principal como las de desalquilación, causantes de la formación de los precursores de coque. Sin embargo, este aumento de la presión también favorece la extracción de los precursores de coque, ya que las propiedades del medio facilitan la solubilización y difusión de los precursores de coque. Ambos efectos contrapuestos, determinan el máximo de contenido en coque apreciado alrededor de la presión crítica.

Con respecto a la presencia de compuestos poliaromáticos en el efluente del reactor, en la figura 4.42 se muestra el aspecto de las muestras obtenidas a diferentes presiones, siendo su color tanto más intenso cuanto mayor es la presión. El color marrón amarillento indica la presencia de aromáticos, luego el aumento en la intensidad del color con la presión es indicativo del aumento en la concentración de estos compuestos en el efluente del reactor.

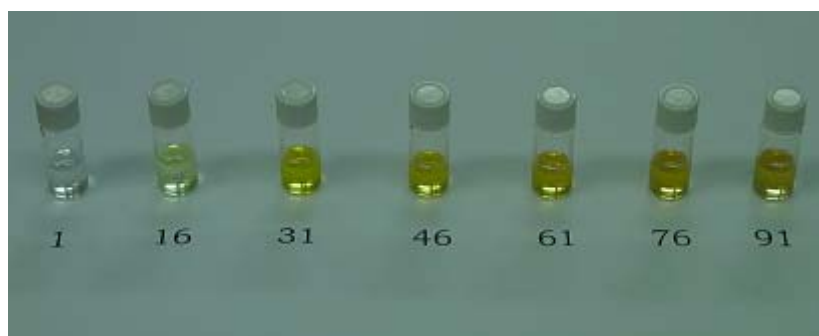


Figura 4.42 Efluentes obtenidos en los ensayos a distintas presiones y 400°C

Del análisis de los efluentes se obtienen los datos representados en la figura 4.43. La presencia de difeniletano, precursor de coque, en los efluentes aumenta con la presión de forma paralela al aumento en la intensidad de la coloración de éstos; sin embargo, no coincide con la evolución que presenta el contenido en coque, y esto se debe a que aunque la formación de difeniletano aumenta con la presión, participando en el proceso de formación de coque, también aumenta su extracción, disminuyendo la acumulación de coque. Por esta razón, su presencia en el efluente aumenta con la presión.

Por otro lado, la presencia de naftaleno, precursor de coque más evolucionado que el difeniletano, en el efluente a presiones comprendidas entre 31 y 61 bar, es decir, en torno al punto crítico, coincide con el máximo en el contenido en coque, lo que ratifica que en estas condiciones están teniendo lugar reacciones de condensación responsables de la formación de coque cada vez más evolucionado.

La presencia del naftaleno en el efluente se debe por tanto, a la extracción de una parte de estos compuestos.

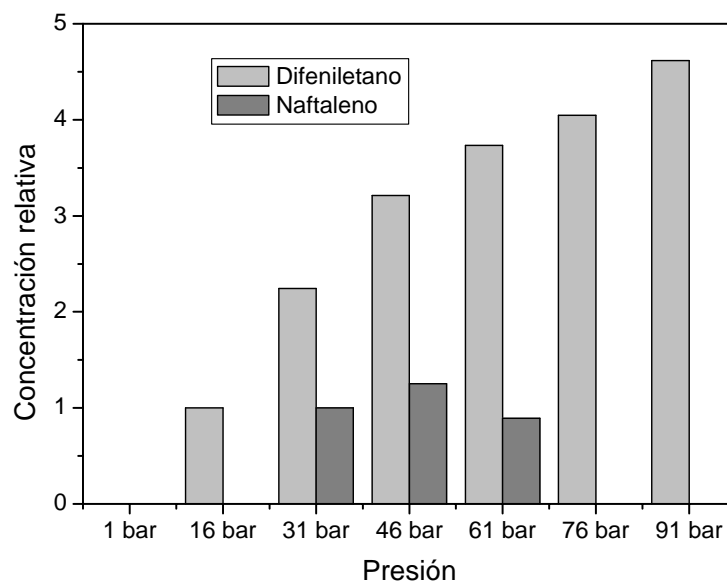


Figura 4.43 Concentración relativa de compuestos poliaromáticos en los efluentes de salida del reactor en función de la temperatura a 400°C y distintas presiones

d) Efecto combinado de la presión y el tiempo de contacto

Para estudiar el efecto combinado de la presión y el tiempo de contacto se ha realizado una serie de ensayos empleando un tiempo de contacto elevado ($40,7 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$). Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.44, en la que se ha representado el contenido en coque obtenido modificando la presión.

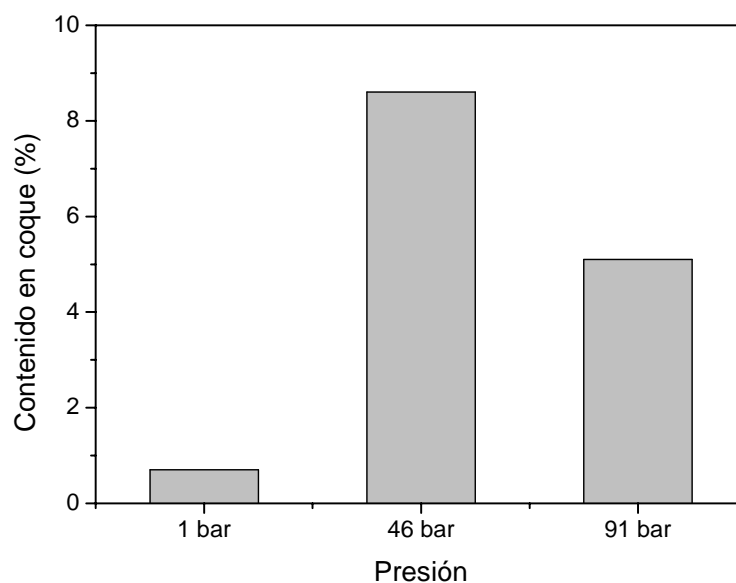


Figura 4.44 Evolución del contenido en coque con la presión a 400°C

Se aprecia que en este caso el contenido en coque sigue mostrando un máximo alrededor del punto crítico. El contenido en coque a 1 bar sigue siendo muy bajo, mientras que el contenido en coque a 91 bar ha aumentado mucho y ya no es comparable con aquél. Este comportamiento parece indicar que a 1 bar la etapa limitante es la formación del etileno, mientras que a 91 bar la etapa de extracción tiene una gran importancia, aunque en esta ocasión la velocidad de extracción no está en equilibrio con la velocidad de formación de coque, sino que es inferior, y por ello se está produciendo la acumulación de cierta cantidad de coque en la zeolita.

En la figura 4.45 se ha representado el contenido en coque frente al rendimiento de desalquilación obtenido en diferentes condiciones variando temperatura, presión y tiempo de contacto. Todos los datos se sitúan sobre una misma línea prácticamente recta excepto los puntos señalados, correspondientes a 400°C y 91 bar (SC) a dos tiempos de contacto distintos. Los puntos que se sitúan sobre la recta corresponden a las condiciones de reacción en las que la etapa de formación de etileno, importante precursor de coque, parece ser controlante, mientras que los dos puntos restantes se identifican con las condiciones en las que la etapa de extracción de los precursores tiene también gran importancia, de tal manera que el contenido en coque depositado sobre los catalizadores no está determinado solamente por el rendimiento de la reacción de desalquilación, en la que se produce etileno, sino también por la relación de velocidades de ambas etapas, formación y extracción del precursor. Por ello, el contenido en coque de estos catalizadores es menor que el que le correspondería teniendo en cuenta el rendimiento hacia la desalquilación obtenido en esas condiciones, por lo que los puntos se sitúan por debajo de la recta citada.

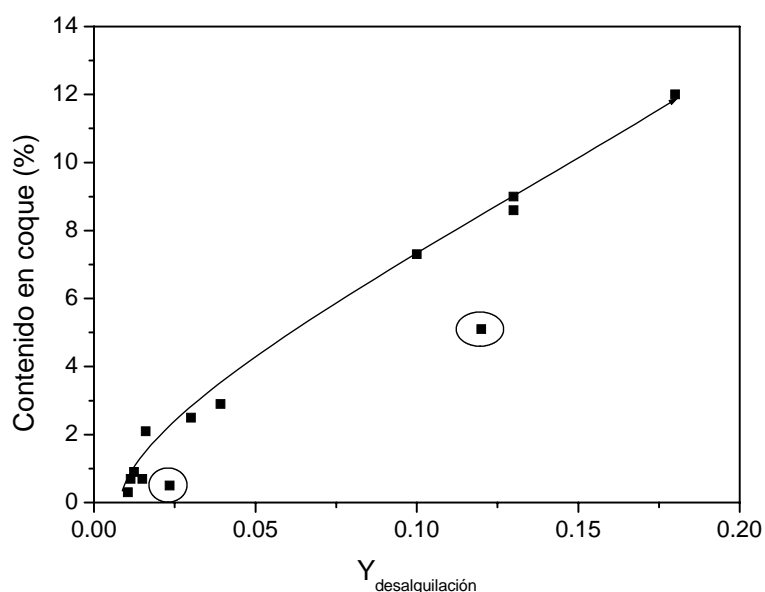


Figura 4.45 Evolución del contenido en coque con el rendimiento de la desalquilación obtenidos en distintas condiciones de reacción

e) Efecto del empleo de dióxido de carbono como diluyente

El efecto del empleo de dióxido de carbono como diluyente sobre el contenido en coque se ha determinado a partir de los ensayos realizados en las condiciones indicadas en la tabla 4.15, en los que se ha variado la relación en moles CO_2 :EB de la mezcla reaccionante inicial.

Tabla 4.15 Condiciones de los ensayos para determinar el efecto del contenido en dióxido de carbono sobre el contenido en coque

Masa catalizador (m_{cat})
2,7 g
Caudal etilbenceno (Q_{EB})
$1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
Caudal dióxido de carbono (Q_{CO_2})
$0-0,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
Tiempo de contacto (τ)
$20,3 \text{ kg} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$
Temperatura de reacción (T_{R})
400°C
Presión (P)
91 bar
Tiempo de operación (t_{op})
5 h

En la figura 4.46 se presentan los resultados obtenidos para las tres mezclas de CO_2 -etilbenceno utilizadas, así como en el ensayo realizado con etilbenceno puro.

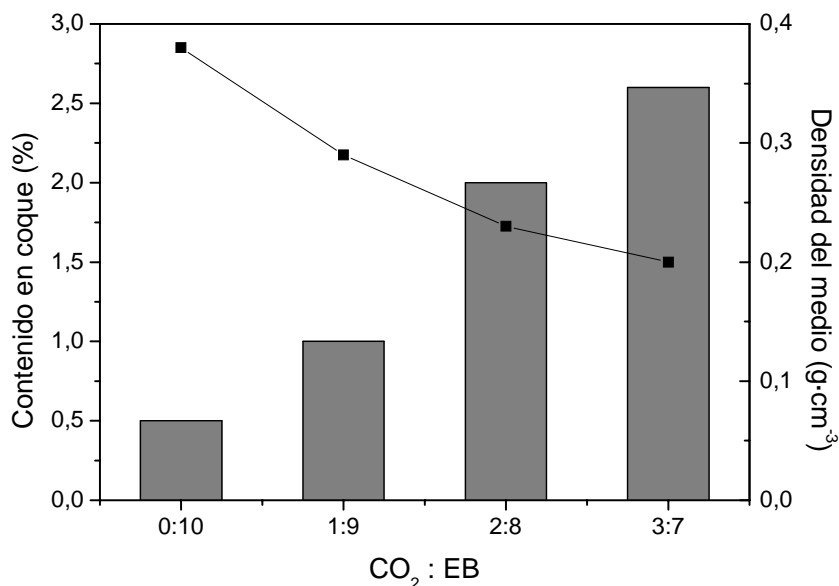


Figura 4.46 Evolución del contenido en coque con la incorporación de CO_2 a 400°C y 91 bar en relación con la evolución de la densidad del medio

Se observa como el contenido en coque aumenta proporcionalmente a la incorporación del dióxido de carbono, y que dicho aumento no tiene ninguna relación con el rendimiento en la desalquilación; de hecho como ya se mencionó en el apartado 4.2.2, el empleo de dióxido de carbono disminuye la conversión obtenida y no afecta significativamente a la selectividad, por lo que produce un descenso del rendimiento hacia la desalquilación, a pesar de lo cual el contenido en coque aumenta. Por ello, la evolución del contenido en coque no parece estar limitada por la etapa de formación de precursores del tipo del etileno. De hecho en estas condiciones (400°C, 91 bar y 20,3 kg·s·mol⁻¹) para el etilbenceno puro se había determinado que la etapa de extracción de coque parecía ser la etapa determinante. Por ello el aumento del contenido en coque parece deberse a que a medida de que la proporción de dióxido de carbono es mayor, la extracción de precursores de coque se encuentra más impedida debido a que las condiciones del medio han variado. En la figura 4.46 se muestra la disminución que sufre la densidad según se incorpora mayor cantidad de dióxido de carbono. Estos cambios se deben a que cuanto mayor es la cantidad de diluyente, menor es la distancia entre el punto crítico de la mezcla reaccionante y el punto determinado por las condiciones experimentales. Así las condiciones del ensayo se encuentran más cerca del punto crítico y más alejadas de la zona supercrítica más densa, en la que la extracción de precursores de coque se encuentra favorecida, según distintos autores y nuestra propia evidencia experimental. De hecho, el contenido en coque del catalizador empleado en el ensayo con el mayor contenido en dióxido de carbono, es muy similar al obtenido en el ensayo con etilbenceno puro a 46 bar, presión cercana a su punto crítico (figura 4.47).

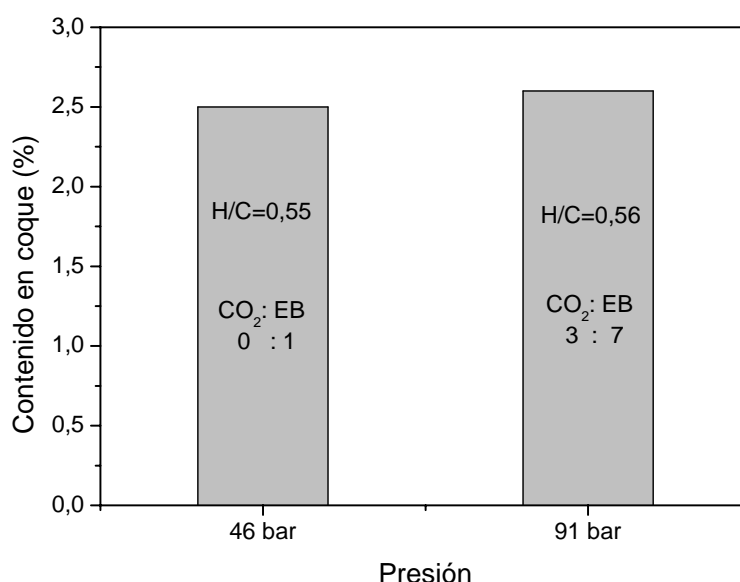


Figura 4.47 Comparación del contenido en coque a dos presiones (46 y 91 bar) y dos contenidos en CO₂ diferentes

Además de que el contenido en coque de ambos catalizadores es muy similar, también lo es su grado de aromaticidad, lo cual implica que las propiedades del medio de reacción con el que ambos catalizadores han sido puestos en contacto, son similares, y esto puede atribuirse a que la posición relativa de cada punto experimental respecto a su punto crítico correspondiente es similar (figura 4.48).

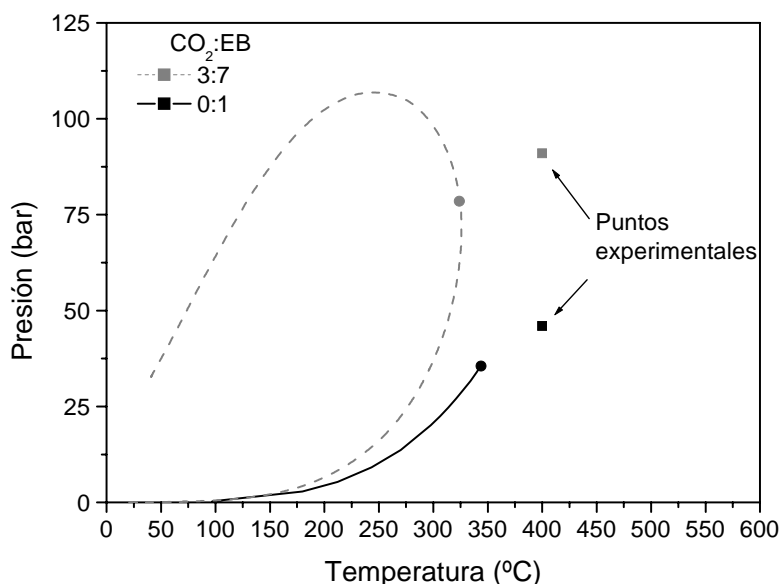


Figura 4.48 Posición relativa de los puntos experimentales respecto al punto crítico de la mezcla.

Ambos puntos experimentales se sitúan en la zona cercana al punto crítico correspondiente a cada mezcla, siendo la presión 1,2-1,3 veces la presión crítica correspondiente. En estas condiciones el medio de reacción presenta una densidad comprendida entre 0,14 y 0,19 g·cm⁻³, significativamente menor que la densidad en la que se ha determinado que es posible la regeneración *in situ* (0,40 g·cm⁻³). Por ello, para poder beneficiarse de la regeneración *in situ* es necesario aumentar la presión y adentrarse en las fases supercríticas respectivas. En los ensayos sin diluyente, esto se consigue, como ya se ha explicado, cuando se pasa de 46 a 91 bar, mientras que, cuando se incorpora dióxido de carbono a la mezcla inicial en una proporción de CO₂:EB de 3:7 sería necesario alcanzar presiones considerablemente superiores a 91 bar, para lograr la densidad del medio necesaria.

Así pues, como consecuencia de la incorporación de dióxido de carbono como diluyente en condiciones supercríticas se modifica el diagrama de fases, y por tanto las propiedades del medio, para unas condiciones de presión y temperatura dadas, lo que da lugar a que se obtengan mayores contenidos en coque que sin el empleo del diluyente y a que para que se produzca la regeneración *in situ* del catalizador sea necesario alcanzar mayores presiones que en ausencia de dióxido de carbono.

f) Efecto del tiempo de operación

El efecto del tiempo de operación se ha estudiado en ensayos realizados en diferentes fases, conseguidas empleando las condiciones recogidas en la tabla 4.16.

Tabla 4.16 Condiciones de los ensayos para determinar el efecto del tiempo de operación sobre el coque en diferentes fases

Masa catalizador (m_{cat})
2,7 g
Caudal etilbenceno (Q_{EB})
1 cm ³ ·min ⁻¹
Tiempo de contacto (τ)
20,3 kg·s·mol ⁻¹
Temperatura de reacción (T_R)
400°C
Presión (P)
1, 46 y 91 bar
Tiempo de operación (t_{op})
1-18 h

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.49, en la que se ha representado el contenido en coque de los catalizadores empleados en ensayos llevados a cabo en diferentes condiciones frente al tiempo de operación.

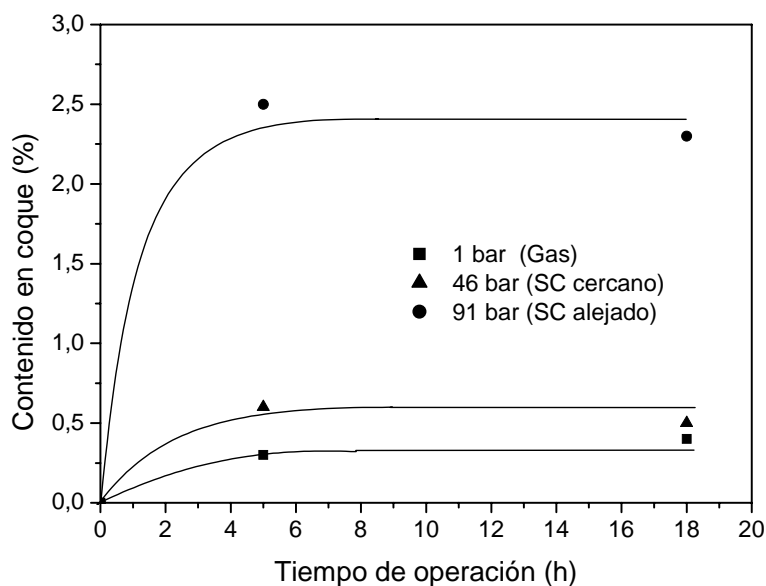


Figura 4.49 Evolución del contenido en coque con el tiempo de operación en fases distintas

Como se observa en la figura, para los tres casos la curva es de tipo asintótico, es decir una vez alcanzado un valor, éste permanece más o menos constante independientemente de la fase en la que se lleva a cabo el ensayo. Es importante destacar, que esto ocurre incluso en las condiciones determinadas como de regeneración *in situ* (91 bar), de modo que el nivel de coque se mantiene a lo

largo del transcurso de la reacción. Estas mismas conclusiones se deducen si se analiza la evolución del contenido en coque con el tiempo de operación en las mismas condiciones de presión y temperatura (tabla 4.17) pero a distintos tiempos de contacto (figura 4.50).

Tabla 4.17 Condiciones de los ensayos para determinar el efecto del tiempo de operación sobre el coque en diferentes fases

Masa catalizador (m_{cat})
2,7 g
Caudal etilbenceno (Q_{EB})
0,5 y 1 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
Tiempo de contacto (τ)
20,3 y 40,7 $\text{kg} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$
Temperatura de reacción (T_{R})
400°C
Presión (P)
46 bar
Tiempo de operación (t_{op})
1-18 h

En este caso, para los dos tiempos de contacto la forma de la curva es también de tipo asintótico, lo que implica que la velocidad de coquización es muy pequeña, cercana a cero. Además se ha indicado en la figura la relación H/C del coque depositado sobre los catalizadores ensayados para el tiempo de contacto superior. Se observa como a medida que aumenta el tiempo de operación, el contenido en coque se mantiene prácticamente constante e incluso parece disminuir, mientras que el grado de aromaticidad aumenta ligeramente, lo que indica que el coque depositado está evolucionando mediante procesos de transformación como los descritos en la introducción.

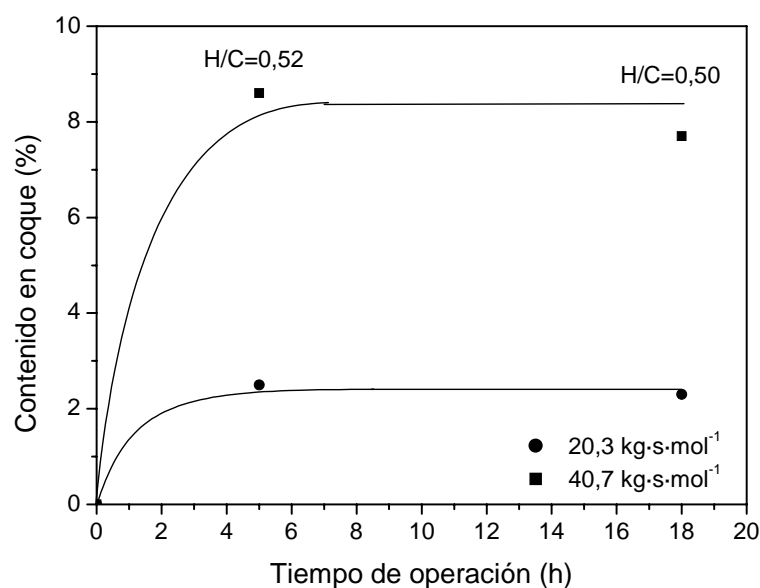


Figura 4.50 Evolución del contenido en coque con el tiempo de operación a dos tiempos de contacto

4.2.4 Estudio cinético

Este estudio tiene como objetivo determinar el esquema de reacción del sistema catalítico estudiado, calcular la velocidad de la reacción principal y determinar de la etapa limitante en el proceso.

a) Determinación del esquema de reacción

En el estudio sobre las variables de operación se ha determinado que, aparte de la desproporción, se produce la reacción de desalquilación en ciertas condiciones tales como temperaturas superiores a 375°C, altos tiempos de contacto y altas presiones, ya que en dichas condiciones se ha detectado en el efluente de salida la presencia de benceno en cantidades superiores a las que cabría esperar atendiendo a la estequiometría de la reacción de desproporción (benceno adicional o no estequiométrico), y de alcanos, sobre todo de cinco y seis átomos de carbono, que surgen como resultado de las rápidas transformaciones secundarias sufridas por el etileno producido en las reacciones de desalquilación (Silva y col. 1995). La presencia de benceno adicional puede deberse a la desalquilación del reactivo, el etilbenceno, en cuyo caso tendría lugar en paralelo con la desproporción, o a la desalquilación del dietilbenceno, que se desarrollaría en serie con la desproporción. Para distinguir entre reacción en serie y en paralelo se ha representado en la figura 4.51 el rendimiento hacia ambas reacciones en función de la conversión del reactivo a distintos tiempos de contacto y distintas presiones para 400°C.

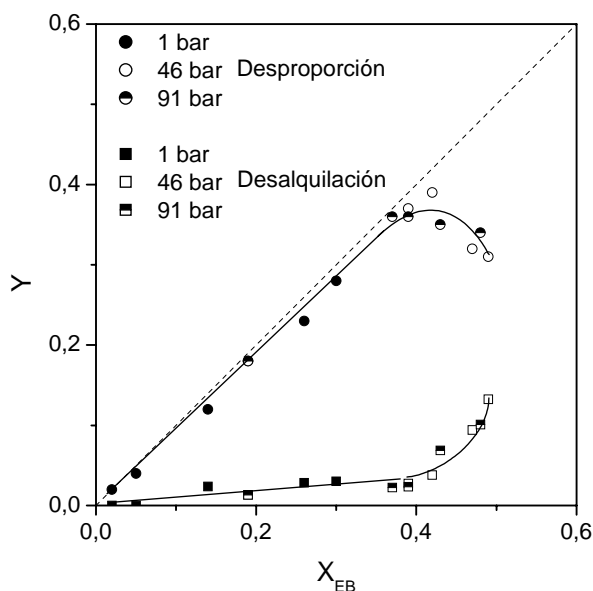


Figura 4.51 Evolución del rendimiento hacia la desalquilación y la desproporción el tiempo de operación a dos tiempos de contacto

En principio es importante destacar como todos los datos a presiones y tiempos de contactos distintos determinan perfectamente las curvas, luego independientemente de las condiciones de operación presentan un comportamiento común.

Por otro lado, también es importante destacar como a partir de ciertos valores de conversión ($X_{EB} \sim 0,40$), el rendimiento hacia la desproporción disminuye mientras que el rendimiento hacia la desalquilación aumenta, determinando un máximo en la curva del rendimiento hacia la desproporción. La presencia de dicho máximo suele indicar que ambas reacciones tienen lugar en serie. Sin embargo, cuando las reacciones son también reversibles, la presencia o no de máximos no resulta ser determinante para distinguir entre reacciones en paralelo y en serie. Así, el mejor procedimiento para determinarlo es el análisis de los datos de velocidades iniciales, es decir, de los datos obtenidos para conversiones muy pequeñas de los reactivos (Levenspiel, 1986). En la figura 4.52 se han representado las concentraciones de etilbenceno, dietilbenceno y benceno adicional producido por desalquilación frente al tiempo de contacto a 400°C y tres presiones (1, 46 y 91 bar).

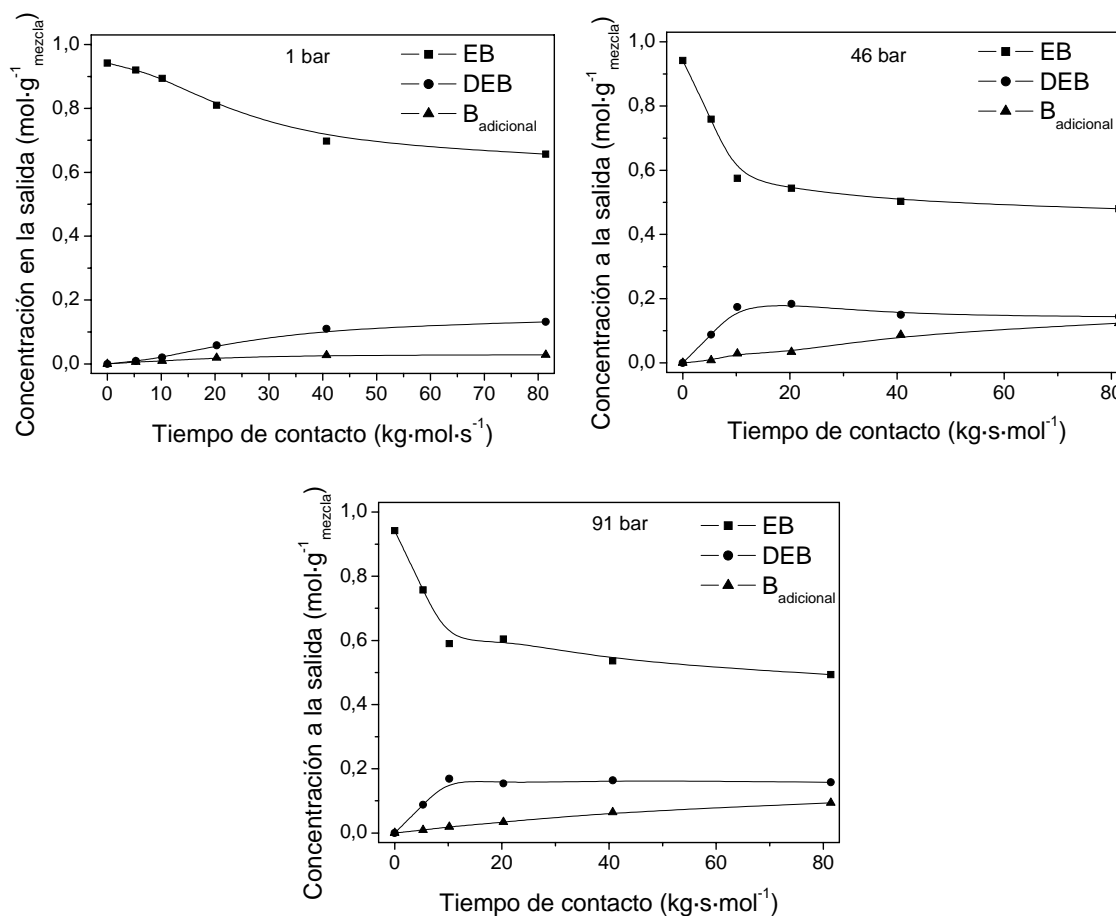


Figura 4.52 Evolución de la concentración de reactivos y productos con el tiempo de contacto a 400°C y tres presiones diferentes

Se observa como a 1 bar la concentración de benceno adicional es prácticamente cero, mientras que a 46 y 91 bar dicha concentración aumenta con el tiempo de contacto. En estos dos casos, se aprecia que la curva de concentración-tiempo para el benceno adicional tiene pendiente casi nula a conversiones cercanas a cero, lo cual indica que la desproporción y la desalquilación deben producirse en serie. Este hecho se puede observar más claramente a partir de la figura 4.53, que es una ampliación de la figura 4.52 para 46 bar.

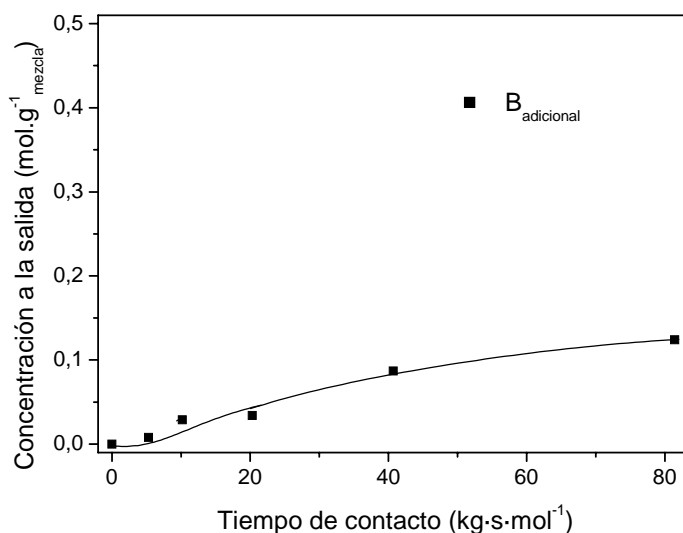
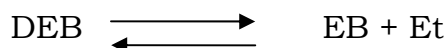
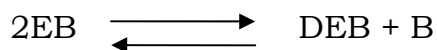


Figura 4.53 Evolución de la concentración de benceno adicional con el tiempo de contacto a 400°C y 46 bar

Por tanto, aunque no se descarta que una pequeña cantidad del benceno adicional se deba a la desalquilación del etilbenceno en paralelo, se ha demostrado que la mayoría de éste procede de la desalquilación del dietilbenceno formado en la desproporción. Sin embargo, la desalquilación del dietilbenceno puede dirigirse hacia la producción de etilbenceno y etileno o bien hacia la producción de una molécula de benceno y dos moléculas de etileno. La distinción experimental entre una reacción y otra es posible analizando la composición en etileno del efluente de salida; sin embargo esto no puede realizarse de forma directa ya que el etileno es muy reactivo y se transforma rápidamente en diversos alcanos de tres a ocho átomos de carbono, y además se consume en las reacciones de formación de coque. No obstante, el proceso de desalquilación de dietilbenceno hacia la formación de etilbenceno se encuentra más favorecido termodinámicamente que el de formación de benceno, con lo que puede proponerse el siguiente esquema de reacciones:



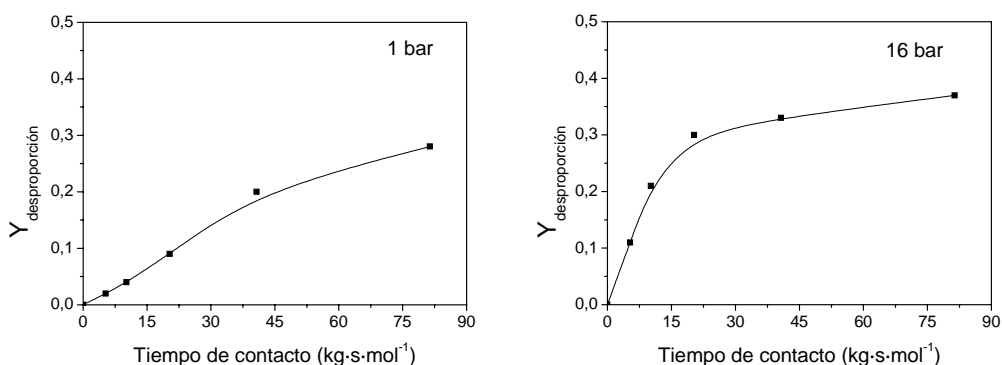
Este esquema supone que la cantidad de benceno no estequiométrico (benceno adicional) detectado se debe al dietilbenceno que se ha desalquilado y por tanto el benceno adicional calculado es igual a la cantidad de etilbenceno obtenido en la desalquilación así como al etileno producido.

Este esquema concuerda con el propuesto por Arsenova y col. (1997), exceptuando que en este caso se quiere hacer especial énfasis en que ambas reacciones son procesos reversibles. Por lo tanto para calcular el equilibrio termodinámico del sistema de reacciones es necesario ampliar el estudio llevado a cabo en el apartado 3.2 sobre el equilibrio de la reacción de desproporción teniendo en cuenta todos los productos de ambas reacciones. En la tabla 4.18 se comparan los datos del equilibrio teniendo en cuenta la desproporción de manera individual y conjunta con la desalquilación.

Tabla 4.18 Variación del equilibrio termodinámico al incluir la desalquilación

	XEB	YDEB
Desproporción	0,57	0,57
Desproporción+ Desalquilación	0,57	0,53

Al incluir en el cálculo del equilibrio termodinámico la reacción de desalquilación, la conversión de equilibrio prácticamente no varía, aunque sí disminuye el rendimiento hacia la desproporción, como es lógico, al incluir una reacción más. No obstante dicha variación es pequeña ya que la formación de etileno por desalquilación no es una reacción muy favorable termodinámicamente. Por tanto, como ambas reacciones presentan carácter reversible, los datos experimentales obtenidos se encuentran limitados por el equilibrio termodinámico entre ambas reacciones, que no se diferencia en gran medida del equilibrio para la desproporción. Este hecho se puede comprobar a partir de la figura 4.54, en la que se muestra la evolución del rendimiento hacia la desproporción con el tiempo de contacto a distintas presiones para 400°C.



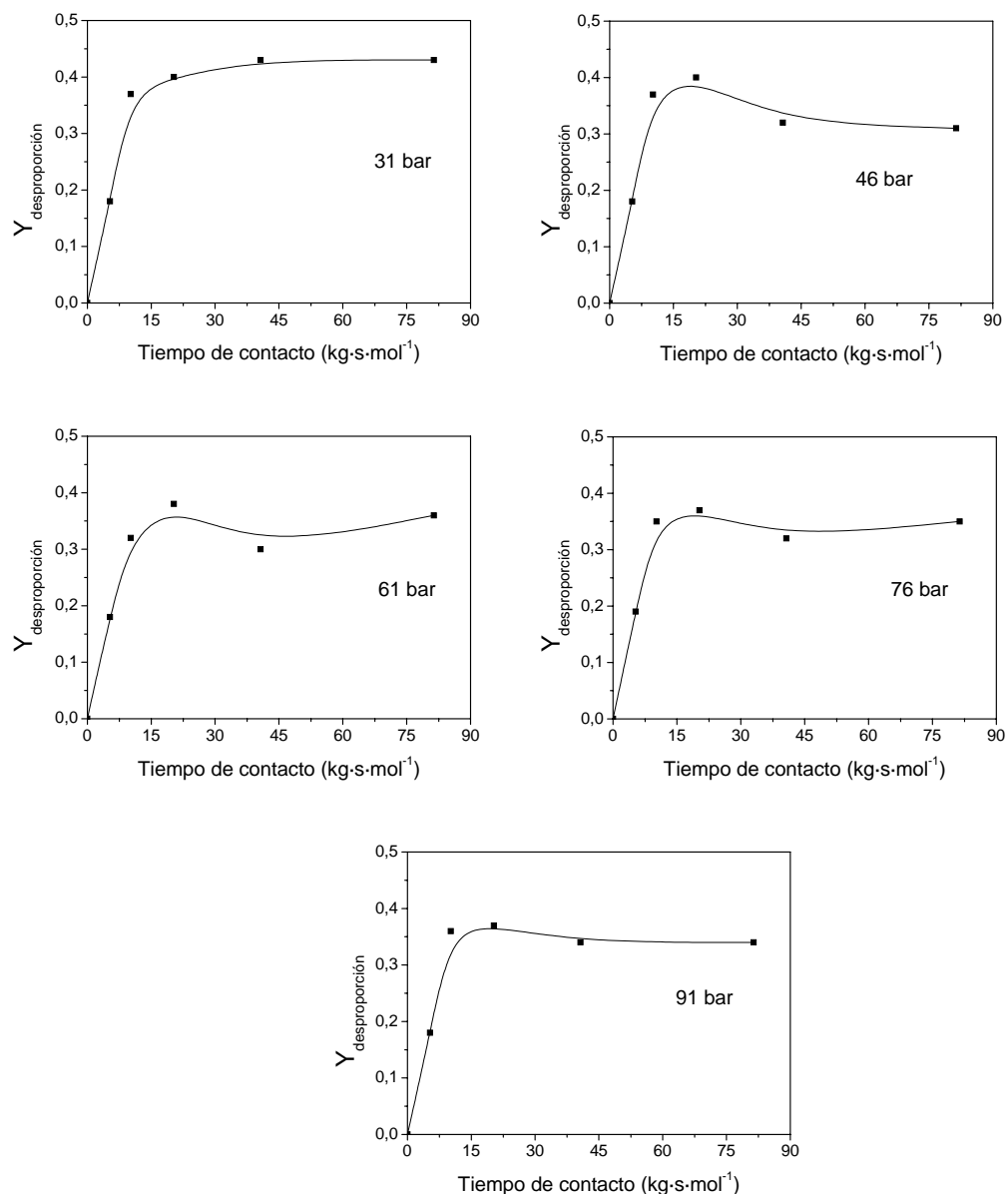


Figura 4.54 Evolución de la curva del rendimiento hacia la desalquilación con el tiempo de contacto a distintas presiones y 400°C

A medida que aumentan la presión y el tiempo de contacto el rendimiento hacia la desproporción, la reacción que interesa potenciar, se estabiliza ya que se acerca al equilibrio termodinámico, ya que tanto la desproporción como la desalquilación son reacciones reversibles.

Además, se puede destacar como para presiones cercanas a la crítica (46 bar), una vez más se observa un comportamiento anómalo, de modo que la curva presenta un máximo que se va amortiguando a medida que aumenta la presión y ésta se aleja de la presión crítica.

b) Cálculo de la energía de activación de la reacción de desproporción

Con el objetivo de determinar la etapa controlante o régimen cinético en las condiciones ensayadas, se ha determinado la energía de activación de la desproporción, a partir de la pendiente de la curva determinada por el logaritmo de la conversión de etilbenceno en función de la inversa de la temperatura. El valor de la pendiente es indicativo de la etapa que puede estar controlando la reacción. Concretamente en este caso tienen lugar varias etapas físicas y químicas que se llevan a cabo en serie y en paralelo. Entre las etapas físicas se destaca la difusión externa de reactivos y productos desde el medio de reacción hasta la superficie de la partícula aglomerada, seguida de una etapa de difusión dentro de la partícula en el espacio determinado entre los cristales y por último la etapa de difusión interna a través de los poros del cristal. Entre las etapas químicas destacan la adsorción de los reactivos, la desorción de los productos y la reacción química propiamente dicha.

Si el proceso presentara limitaciones a la transferencia de materia externa, los valores de la energía de activación aparente suelen encontrarse alrededor de $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ya que el coeficiente de transferencia de materia externo tiene una dependencia ligera con la temperatura. Por otro lado, es fácil distinguir si la etapa controlante es la reacción química o las etapas de difusión interna, ya que en éste último caso la energía de activación (50 a $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) resulta ser la mitad del valor correspondiente al control de la reacción química (100 a $200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

El cálculo de la energía de activación aparente se ha llevado a cabo a partir de los datos de conversión de etilbenceno obtenidos a distintas temperaturas y una presión de un 1 bar para distintos tiempos de contacto. Los motivos por lo cuales se han elegido para dicho cálculo los datos obtenidos a la presión de 1 bar son varios. Por un lado, en estas condiciones el medio de reacción se encuentra en fase gas, y por tanto se consigue minimizar la influencia de la temperatura sobre la densidad del medio y así se puede analizar exclusivamente la influencia de la temperatura en la constante cinética observada. Por otro lado, a la presión de 1 bar, la reacción de desalquilación no se produce, pudiendo así considerar que la variación de los datos con la temperatura se debe exclusivamente a la reacción de desproporción, reacción de la cual se quiere calcular su energía de activación.

En la figura 4.55 se representa el logaritmo de la conversión frente a la inversa de la temperatura para diferentes tiempos de contacto (variando masa de catalizador y el caudal de etilbenceno alimentado al reactor).

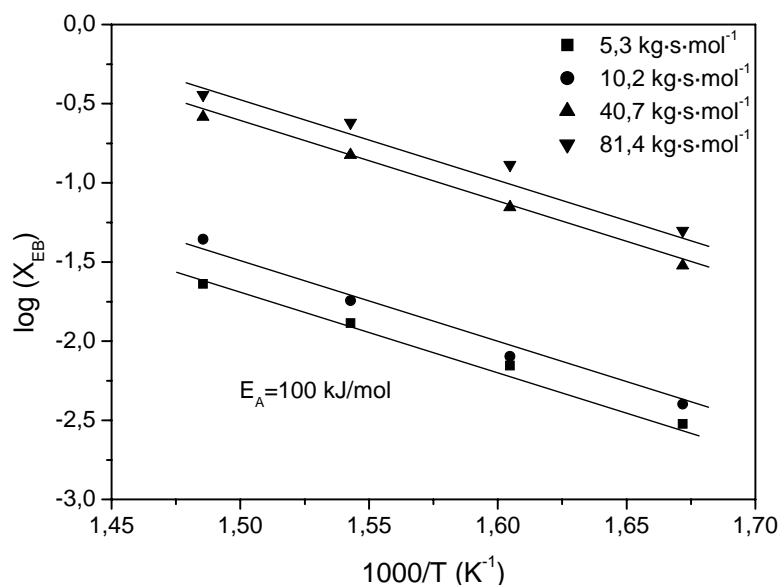


Figura 4.55 Obtención de la energía de activación a distintos tiempos de contacto

Los puntos se alinean sobre rectas sensiblemente paralelas, conforme a la ecuación de Arrhenius, lo que indica que para todos los tiempos de contacto estudiados, la etapa controlante es la misma. A partir de la pendiente de la recta se obtiene la energía de activación aparente, que se sitúa en torno a los 100 kJ·mol⁻¹. Karge y col. (1982) determinaron una energía de activación similar para la desproporción de etilbenceno sobre H-MOR.

El valor de la energía de activación indica, en primer lugar, que no existe limitación a la transferencia de materia externa, para ninguno de los tiempos de contacto estudiados, ya que es muy superior a los valores típicos para ese tipo de limitación. Por otro lado, el valor obtenido se encuentra dentro del intervalo típico de energía de activación de reacción; sin embargo, el criterio expuesto anteriormente es válido exclusivamente para procesos en macroporos, ya que los procesos sobre catalizadores zeolíticos presentan una serie de peculiaridades con respecto a la difusión en los poros. Una de estas peculiaridades se debe a que la difusión en los poros de las zeolitas es un proceso activado y por tanto la difusividad varía con la temperatura siguiendo la ecuación de Arrhenius, al igual que lo hace la constante cinética intrínseca de la reacción. Además la energía de activación difusional presenta valores comparables a los de las energías de activación de las reacciones químicas, lo que conlleva finalmente a que la energía de activación observada en un proceso limitado por la difusión en poros, presente un valor similar al de la reacción química. Por otro lado, en zeolitas la reacción tiene lugar entre las moléculas que se encuentran formando la capa adsorbida sobre el catalizador, lo que implica que si la adsorción es exotérmica, la energía de activación observada o aparente tanto en control cinético como en

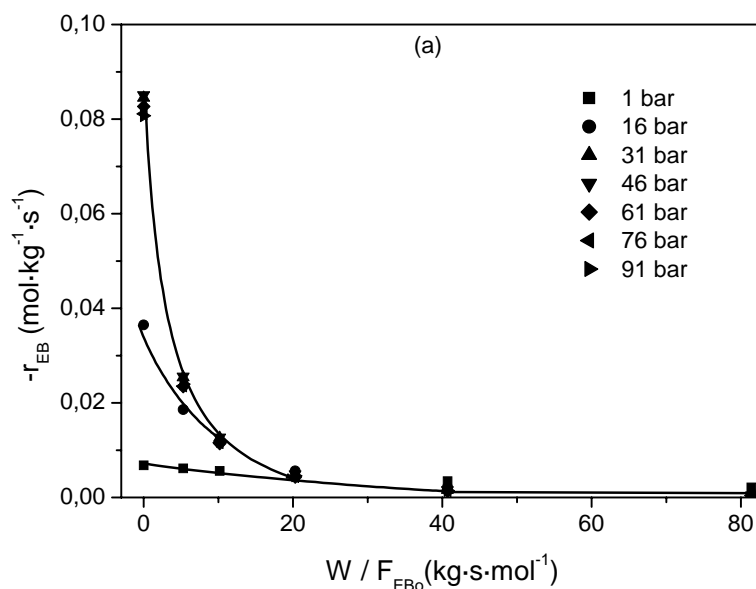
control difusional, puede ser menor de lo esperada ya que habría que tener en cuenta la energía de adsorción, que es indicativa de la dependencia de la constante de adsorción con la temperatura (Kärger y Ruthven, 1992). Por lo que, a partir del valor obtenido de la pendiente no es posible distinguir si el proceso está o no controlado por la difusión en poros.

c) Cálculo de la velocidad de desaparición de etilbenceno

La velocidad de desaparición de etilbenceno ($-r_{EB}$) se define como la variación de la conversión con el tiempo de contacto, y es igual a la diferencia entre las velocidades de las reacciones de desproporción y desalquilación.

$$-r_{EB} = \frac{dX_{EB}}{d\left(\frac{W}{F_{EB0}}\right)} = r_{despr} - r_{desalq} \quad [4.1]$$

Debido a que el reactor es integral, el cálculo de la velocidad de desaparición del reactivo se ha llevado a cabo mediante el análisis diferencial de un reactor integral, que consiste en calcular la velocidad a partir de la pendiente de la curva de conversión del reactivo frente al tiempo de contacto, para una presión de trabajo determinada. Este procedimiento se ha realizado a 400°C, que es la temperatura a la cual se disponen de más datos, y para las siete presiones ensayadas. En la figura 4.56 se muestran las velocidades obtenidas a distintos tiempos de contacto y distintas presiones.



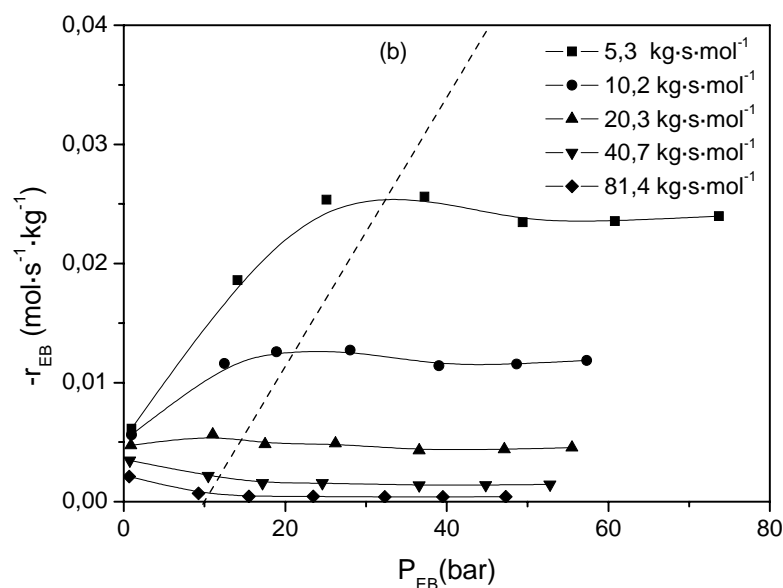


Figura 4.56 Evolución de la velocidad de desaparición de etilbenceno con el tiempo de contacto (a) y con la presión (b)

En la figura 4.56 (a) se observa como la velocidad de desaparición del reactivo disminuye con el tiempo de contacto, tendiendo a cero para tiempos elevados, a medida que las reacciones se acercan al equilibrio. Además, es importante destacar que la curva de la velocidad con el tiempo de contacto es coincidente cuando la presión es igual o mayor que 31 bar. Este hecho se observa mejor a partir de la figura 4.56 (b), en la que cabe destacar que a cada uno de los tiempos de contacto la velocidad acaba estabilizándose. Así, para los tiempos de contacto menores ensayados, la velocidad aumenta con la presión hasta alcanzar un valor constante, mientras que empleando tiempos de contacto mayores, la velocidad disminuye ligeramente hacia alcanzar un valor constante. De hecho si se representa la velocidad en función de la presión inicial (figura 4.57) se observa como la estabilización en la velocidad se alcanza en todos los casos a presiones cercanas a la crítica, presiones en las cuales además se distingue un ligero máximo.

Esta estabilización no es debida al equilibrio ya que a tiempos de contacto bajos, la conversión todavía se encuentra lejos del equilibrio, sino que esta tendencia de la velocidad a estabilizarse con la presión del reactivo se parece a la tendencia que presenta la isoterma tipo Langmuir. Esto indicaría que la reacción se está produciendo en la monocapa adsorbida, suposición lógica en procesos con zeolitas, de tal manera que la velocidad sería función de la cantidad adsorbida de etileno (q_{EB}). Esto explicaría la tendencia con la presión; así, a medida que aumenta la presión la cantidad adsorbida aumenta hasta alcanzar la saturación, punto a partir del cual aunque se siga aumentando la presión, la cantidad adsorbida ya no varía y por tanto la velocidad tampoco. El hecho de que dicha

estabilización ocurra a presiones cercanas a la crítica guarda relación con la teoría del llenado de poros en sólidos microporosos, por la cual la saturación máxima se alcanza a la presión de saturación del fluido, es decir, en la transición de gas a líquido. En este caso concreto en el que la temperatura de trabajo es 400°C, con el aumento de la presión se produce una transición de gas a supercrítico, lo cual conlleva un aumento considerable de la densidad del medio hasta densidades similares a las del líquido, pudiendo producirse de igual manera el proceso de llenado de poros.

Por otro lado, es importante destacar que a la vista de los resultados recogidos en la figura 4.57 no hay razones que indiquen que existe control por difusión en poros, sino que parece un fenómeno controlado por la reacción química.

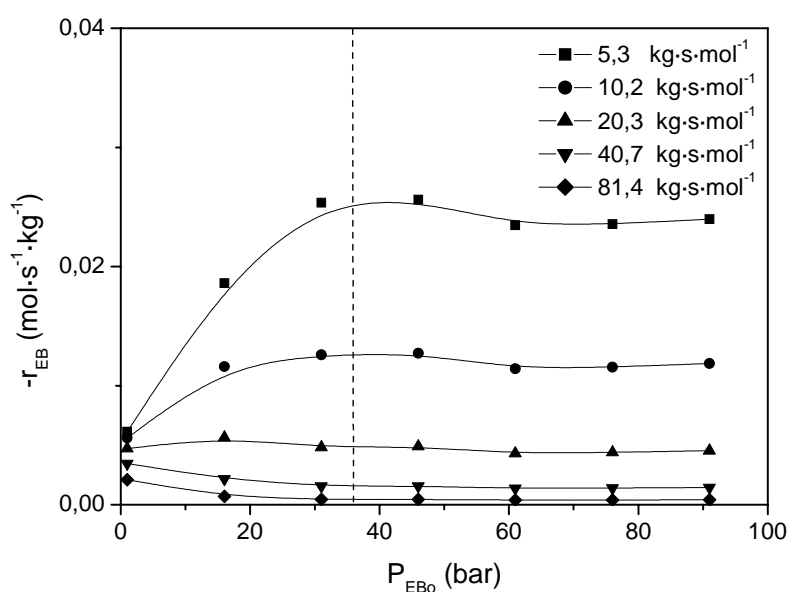


Figura 4.57 Evolución de la velocidad de desaparición de etilbenceno con la presión inicial de dietilbenceno

Para tiempos de contacto bajos ($\leq 20,3 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$) la desalquilación es despreciable; por tanto, se puede considerar que la desaparición del etilbenceno se debe exclusivamente a la reacción de desproporción, de tal manera que:

$$-r_{EB} \cong r_{despr} \quad [4.2]$$

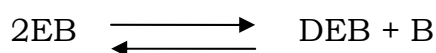
Así pues, a partir de los datos mencionados es posible obtener mediante ajuste matemático una ecuación cinética para expresar la velocidad de la reacción de desproporción. Sin embargo, esta tarea no resulta fácil, debido en este caso a la gran variedad de datos experimentales obtenidos en un amplio intervalo de presiones. Niu y col. (1995) ajustaron los resultados obtenidos a 60 bar mediante un modelo potencial simple de orden 2, sin embargo los modelos potenciales de orden 1 y 2 no han dado buen resultado en el ajuste de estos datos

experimentales ya que estos modelos ni siquiera ajustan los datos de velocidades iniciales.

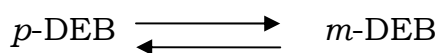
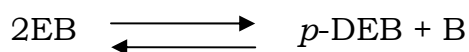
Por otro lado, se han probado una serie de modelos tipo Langmuir-Hinshelwood, que se basan en la aplicación de las isothermas de Langmuir en los modelos cinéticos convencionales (Froment y Bischoff, 1990), ya que éstos han sido ampliamente empleados en el ajuste de datos experimentales obtenidos para la reacción de desproporción de tolueno a presión atmosférica (Barathi y Bathia, 1987; Dooley y col., 1990; Uguina y col., 1993; Ghoreishi y Madani, 2010). Se han probado diferentes modelos basados en la hipótesis de que la reacción se está produciendo en la superficie del catalizador, que es la conclusión que se ha obtenido a partir de los valores de velocidad hallados, empleando un solo centro activo o sobre dos centros. Aunque ambos métodos, ajustan razonablemente los datos de velocidad inicial, no reproducen correctamente las curvas a mayores tiempos de contacto. De hecho, estos métodos reproducen los tramos de las curvas en que las velocidades son constantes pero no son capaces de reproducir los tramos en que la velocidad sufre un aumento con la presión del reactivo. Por lo tanto, hasta el momento no ha sido posible encontrar un modelo cinético que ajuste todos los datos experimentales.

d) Reacción de isomerización del *p*-dietilbenceno

Anteriormente la reacción de desproporción se ha tratado de manera global:



Sin embargo, esta reacción global puede dividirse según diversos autores (Arsenova-Härtel y col., 2000) en dos reacciones en serie:



La presencia en el esquema del tercer isómero, el *o*-dietilbenceno, normalmente se desprecia debido a su baja contribución en la distribución de los isómeros en el equilibrio.

Estas dos reacciones en serie, presentan una gran importancia en relación con la búsqueda de la *p*-selectividad, ya que depende de la relación entre la velocidad de la reacción en la que el *p*-dietilbenceno se produce (desproporción) y la velocidad de la reacción en la que éste se consume (isomerización).

$$p - selectividad = 1 - \frac{r_{isom}}{r_{despr}} \quad [4.3]$$

A pesar de que algunos autores (Ghoreishi y Madani, 2010), con fines de modelado han considerado que la reacción de isomerización es irreversible, ésta es en realidad reversible, por lo que el proceso se encuentra limitado por el equilibrio termodinámico, como se ha demostrado anteriormente. A modo de ejemplo, en la figura 4.58 se muestra la evolución de la p -selectividad con la conversión de etilbenceno a diferentes tiempos de contacto, en este caso para la presión de 1 bar y dos temperaturas.

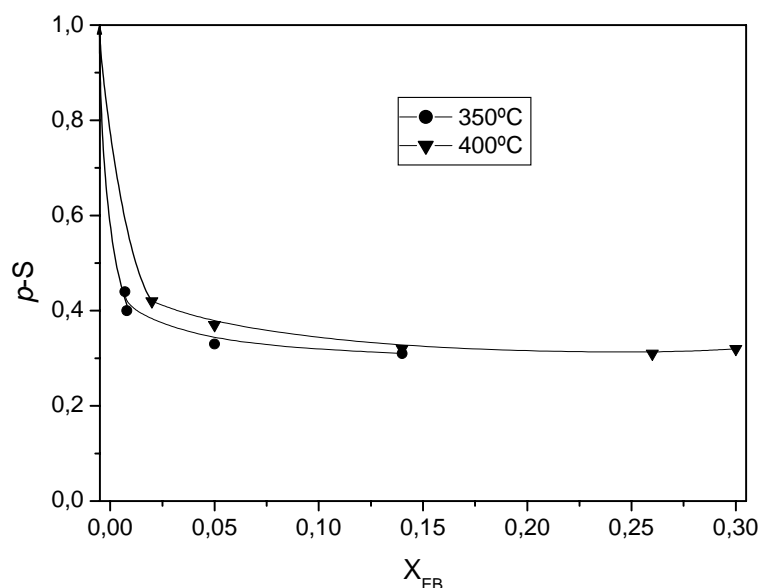


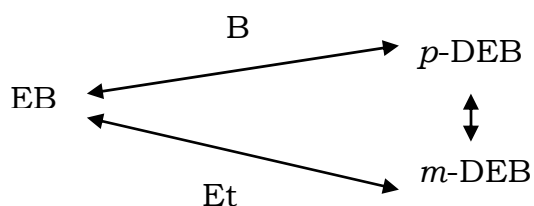
Figura 4.58 Evolución de la p -selectividad con la conversión de etilbenceno a distintos tiempos de contacto (1 bar)

Se observa como la evolución de la p -selectividad con la conversión es el resultado de que la desproporción y la isomerización se produzcan en serie, por lo que la velocidad de isomerización depende de la cantidad de p -dietilbenceno formado. De tal manera que, a pequeñas conversiones de etilbenceno y por tanto bajos rendimientos del p -dietilbenceno, la velocidad de isomerización es más pequeña y por tanto se obtienen p -selectividades superiores a las del equilibrio. Por el contrario a mayores tiempos de contacto y consecuentemente mayores conversiones de etilbenceno, la isomerización se produce a mayor velocidad y por ello ésta se produce hasta la limitación marcada por el equilibrio, obteniendo la p -selectividad del equilibrio.

Además, en la figura 4.58 se muestran las curvas para dos temperaturas diferentes, obteniendo mayores p -selectividades para la temperatura mayor. Aunque las variaciones con la temperatura son reducidas, este hecho demuestra que el proceso no se encuentra controlado por la difusión en poros, ya que, si así fuera, un aumento de la temperatura tendría el efecto contrario, la velocidad observada de la isomerización aumentaría con la temperatura, debido a que a su vez aumentaría la difusión del reactivo más lento (m -dietilbenceno puesto que se

desprecia al *o*-dietilbenceno) y también la constante cinética intrínseca de la isomerización, obteniendo por tanto menor *p*-selectividad. Sin embargo, si el proceso se encuentra controlado por la reacción química, como parece ser el caso, un aumento de la temperatura provoca un aumento en la *p*-selectividad, debido a una disminución del cociente de velocidades $r_{\text{isom}}/r_{\text{despr}}$, ya que normalmente la energía de activación de la desproporción es mayor que la de la isomerización, luego la constante cinética de la desproporción es mucho más sensible a un aumento de la temperatura que la de isomerización (Arsenova y col., 1997).

En resumen, el esquema de las reacciones que están teniendo lugar es:



4.3 ESTUDIO CON HZSM-5 MODIFICADA QUÍMICAMENTE _____

El estudio llevado a cabo con el catalizador aglomerado y modificado por deposición de silicio se desarrolla en dos partes. La primera es relativa al efecto de los parámetros de operación en el proceso de modificación de los catalizadores mediante deposición química de silicio, y el segundo, en paralelo con los otros dos catalizadores empleados, es relativo al estudio de la influencia de las variables de operación en la desproporción sobre los parámetros de reacción, especialmente sobre la *p*-selectividad, que se pretende incrementar.

4.3.1 Estudio de las variables de operación de la deposición de silicio

La modificación de los catalizadores mediante deposición de silicio se ha llevado a cabo empleando dos alcóxidos diferentes, el tetraetilortosilicato (TEOS), y el tetrametilortosilicato (TMOS). Las variables de operación estudiadas en el proceso de deposición han sido el caudal de gas portador, el tiempo y la temperatura de deposición. Para evaluar el efecto de estas variables se ha llevado a cabo un análisis de la relación Si/Al atómica mediante fluorescencia de rayos X de los catalizadores, y un test catalítico para cuantificar la *p*-selectividad conseguida en la reacción de desproporción con el catalizador modificado, en fase gas y en fase líquida, en las condiciones que se recogen en la tabla 4.19.

Tabla 4.19 Condiciones del test catalítico para determinar la mejora en la *p*-selectividad

Fase Líquido	Fase Gas
Temperatura de reacción (T_R) 340°C	Temperatura de reacción (T_R) 400°C
Presión (P) 46 bar	Presión (P) 1 bar
Masa catalizador (m_{cat}) 2,7 g	
Caudal etilbenceno (Q_{EB}) 0,5 cm ³ ·min ⁻¹	
Tiempo de contacto (τ) 40,7 kg·s·mol ⁻¹	
Tiempo de operación (t_{op}) 2 h	

En la tabla 4.20 se presentan todas las modificaciones realizadas para estudiar las variables de la deposición y la variación Si/Al y la *p*-selectividad conseguidas.

Tabla 4.20 Modificaciones del proceso de deposición de silicio

Ensayo	Agente	M (g)	Q_{portador} ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	t_{depos} (h)	Si/Al	p-S (Gas) (%)	p-S (Liq) (%)
S1	TEOS	2	35	200	4	8,8	34	35
S2	TEOS	2	75	200	4	8,9	-	-
S3	TEOS	2	150	200	4	8,8	39	38
S4	TEOS	2	35	150	4	8,6	-	-
S5	TEOS	2	35	300	4	9,4	34	35
S6	TEOS	2	35	200	2	8,7	-	-
S7	TEOS	2	35	200	8	9,1	-	-
S8	TEOS	2	35	200	12	9,2	36	36
S9	TEOS	2	35	200	3 x 4*	10,3	37	39
S10	TMOS	2	35	200	4	9,4	51	42
S11	TMOS	2	75	200	4	9,4	47	40
S12	TMOS	2	200	200	4	9,5	47	46
S13	TMOS	2	35	250	4	9,9	72	56
S14	TMOS	2	35	300	4	10,1	75	64

* 3 ciclos consecutivos de 4 horas con calcinaciones intermedias

a) Efecto del caudal de gas portador

El efecto del caudal de gas portador sobre la deposición puede discutirse a partir de los resultados de los ensayos S1 al S3 y S10 al S12, que se muestran en la figura 4.59. La relación Si/Al para el caudal cero, corresponde al material aglomerado sin modificar.

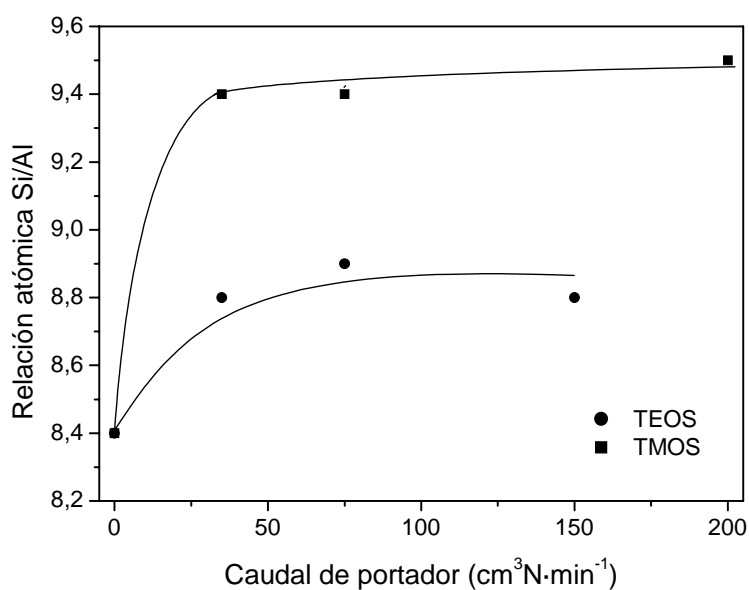


Figura 4.59 Evolución de la relación Si/Al con el caudal de portador

En primer lugar, se observa que la deposición de silicio lograda mediante el empleo de TMOS es mayor que si se utiliza TEOS.

Además, en ambos casos, el caudal de portador no parece tener mucha influencia, ya que la relación Si/Al resultante permanece prácticamente constante. Esta misma conclusión se puede obtener a partir de los valores de *p*-selectividad obtenidos en estas condiciones recogidos en la tabla 4.20. La *p*-selectividad obtenida es superior a la *p*-selectividad del equilibrio pero no parece tener ninguna tendencia con el caudal de portador.

b) Efecto de la temperatura de deposición

El efecto de la temperatura se ha estudiado a partir de los ensayos S1, S4, S5, S10, S13 y S14. La relación Si/Al lograda en estos ensayos de modificación se presenta en la figura 4.60 en función de la temperatura de deposición.

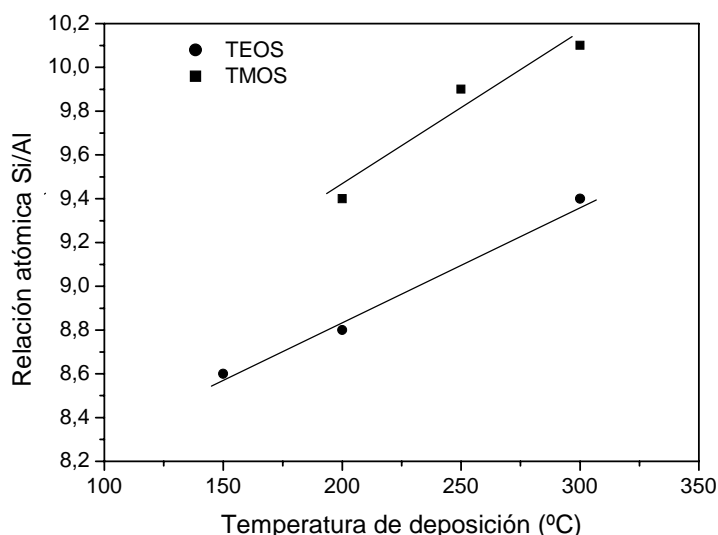


Figura 4.60 Evolución de la relación Si/Al con la temperatura de deposición

De nuevo, la deposición lograda con TMOS es superior a la conseguida con TEOS como agente de deposición.

La relación Si/Al obtenida tras la deposición de silicio presenta una tendencia ascendente con la temperatura, lo cual parece lógico ya que el proceso de la deposición comienza con una quimisorción del alcóxido sobre los centros activos, que es un proceso activado y favorecido por la temperatura.

Analizando la *p*-selectividad obtenida con los catalizadores modificados a distintas temperaturas (tabla 4.20) se observa que aumenta con la temperatura de deposición, alcanzando un máximo de 75 % en fase gas con la muestra modificada a 300°C con TMOS.

c) Efecto del tiempo de deposición

El estudio del efecto del tiempo de deposición se puede analizar a partir de los resultados de los ensayos S1, S2 y S3. En la figura 4.61 se muestra la evolución de la relación Si/Al atómica del material modificado con diferentes tiempos de deposición.

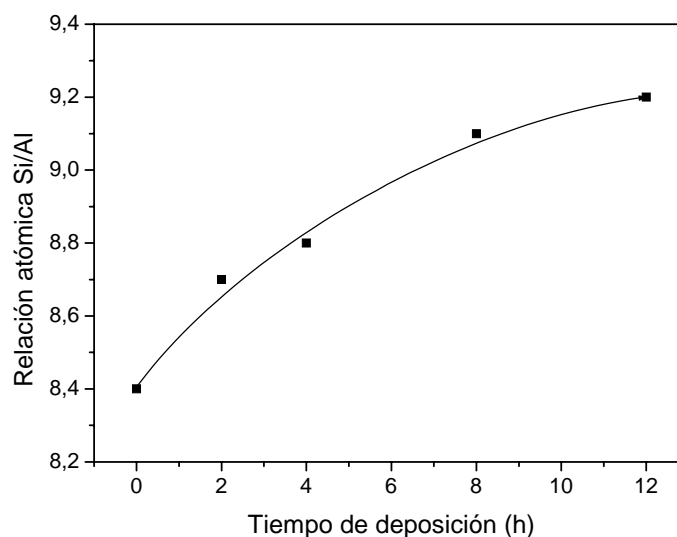


Figura 4.61 Evolución de la relación Si/Al con el tiempo de deposición

La relación Si/Al aumenta continuamente con el tiempo de deposición, aunque para tiempos elevados el incremento tiende a amortiguarse.

Para conseguir una mayor deposición, algunos autores (Niwa y col., 1984) resaltan la importancia de llevar a cabo el proceso mediante ciclos entre los cuales se intercala una etapa de calcinación, para eliminar el coque generado a partir de los productos de la deposición que puede dificultar el proceso de modificación. Así, la relación Si/Al del material modificado durante 3 ciclos consecutivos de 4 horas cada uno con calcinaciones intermedias (S9) es superior a la del material modificado durante 12 horas. Las calcinaciones intermedias permiten conseguir una relación Si/Al mayor empleando el mismo tiempo de deposición total, ya que en la calcinación se elimina el coque formado, liberando los centros superficiales que quedan disponibles para la deposición. Asimismo, se entiende que la deposición será más homogénea y uniforme utilizando este procedimiento.

d) Efecto del agente modificador

A lo largo de todo el estudio se ha determinado que empleando TMOS se consiguen mayores relaciones Si/Al que con TEOS, lo que permite emplear tiempo más cortos y condiciones más suaves. Por tanto, se deduce que el proceso de deposición es más rápido cuando se emplea TMOS como agente modificador.

Por otro lado, si se comparan los resultados de *p*-selectividad obtenidos a partir de catalizadores modificados con TEOS y TMOS que presentan una relación Si/Al similar (S9 y S14 respectivamente), se observa que la *p*-selectividad conseguida con el catalizador modificado con TMOS es muy superior al del catalizador modificado con TEOS. Este hecho se debe a que el TMOS polimeriza rápidamente, con lo que con pequeñas cantidades de sílice depositada, se consigue la reducción de la boca de los poros (Hibino y col., 1991) mientras que el TEOS pasiva parte de los centros superficiales sin modificar el acceso a los poros (Cejka y col., 1996).

4.3.2 Estudio de las variables de operación sobre los parámetros de reacción

El efecto de las variables de operación sobre los parámetros de la reacción de desproporción se ha estudiado empleando un material modificado en las condiciones mostradas en la tabla 4.21, que conducen a *p*-selectividades elevadas.

Tabla 4.21 Condiciones seleccionadas para la deposición de silicio

Masa catalizador (m_{cat})
2 g
Caudal de portador (Q_p)
35 cm ³ N·min ⁻¹
Temperatura de deposición (T_d)
300°C
Tiempo de deposición (t_d)
4 h
Agente modificador
TMOS

a) Efecto de la temperatura

Para estudiar el efecto de la temperatura, se han realizado ensayos en las condiciones que se muestran en la tabla 4.22.

Tabla 4.22 Condiciones de los ensayos para determinar el efecto de la temperatura

Masa catalizador (m_{cat})
2,7 g
Caudal etilbenceno (Q_{EB})
0,5 cm ³ ·min ⁻¹
Tiempo de contacto (τ)
40,7 kg·s·mol ⁻¹
Temperatura de reacción (T_R)
325-400°C
Presión (P)
1y 46 bar
Tiempo de operación (t_{op})
3 h

En la figura 4.62 se muestran las conversiones obtenidas con el material modificado a distintas temperaturas, así como la representación de Arrhenius de estos datos.

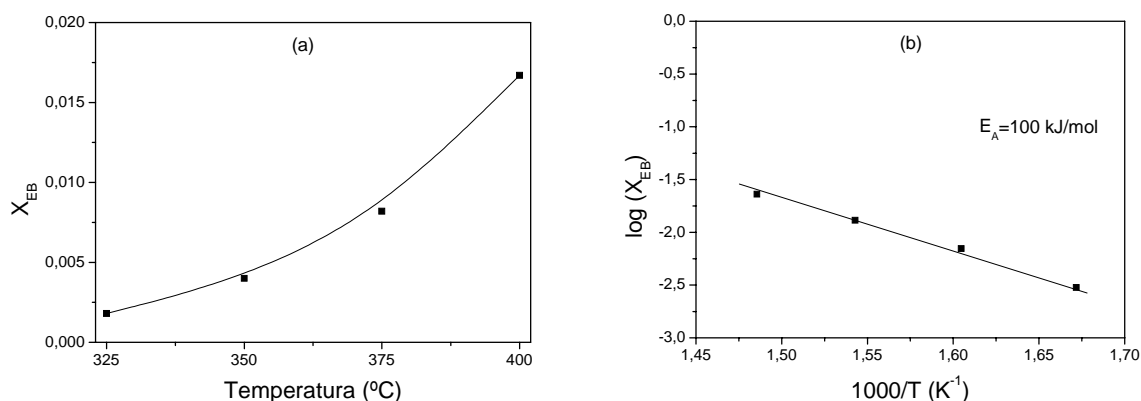


Figura 4.62 Evolución de la conversión con la temperatura (a) y su representación de Arrhenius (b)

La conversión aumenta con la temperatura como cabría esperar y al representar los datos según la ecuación de Arrhenius se obtiene una energía de activación aparente de la reacción de desproporción en torno a $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, tal y como ocurría con el material aglomerado sin modificar.

Con respecto al efecto de la temperatura sobre la selectividad, se puede afirmar que ésta es en todos los casos mayor del 95 %, ya que la reacción de desalquilación no se está produciendo, por lo que los pares de datos de rendimiento y conversión se sitúan en la diagonal de la figura 4.63. Esto se debe a que la conversión de etilbenceno es pequeña ($<20 \%$), y consecuentemente la cantidad de dietilbenceno no es suficiente para acelerar la reacción de desalquilación, que se produce en serie con la desproporción.

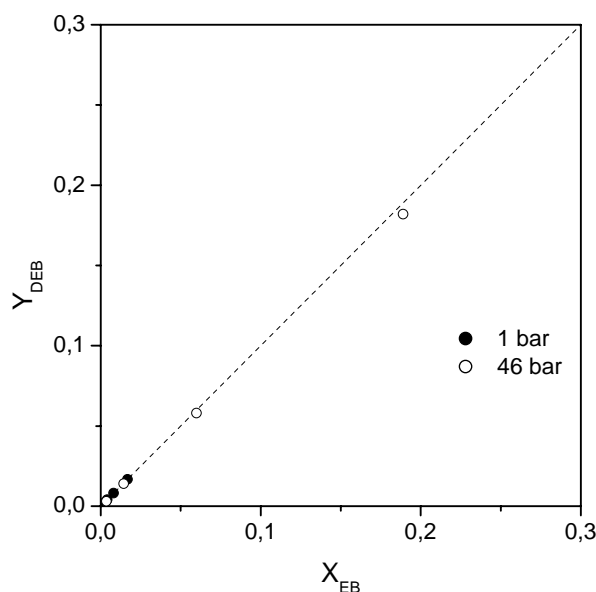


Figura 4.63 Evolución del rendimiento a dietilbenceno con la conversión de etilbenceno a distintas temperaturas

En la figura 4.64 se representa la p -selectividad obtenida con el material modificado en función de la temperatura en ensayos realizados a dos presiones.

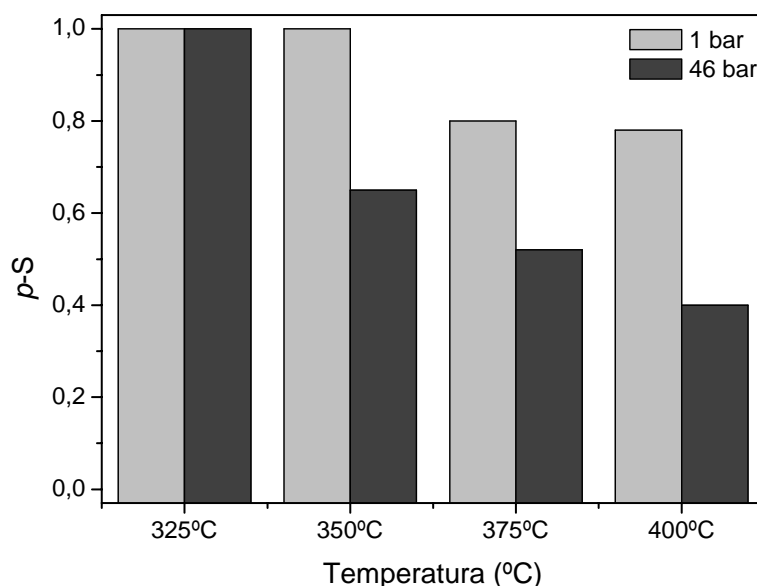


Figura 4.64 Evolución de la p -selectividad con la temperatura

La p -selectividad obtenida con el material modificado ha aumentado de manera importante por encima de la conversión de equilibrio (en torno al 33 %) llegando incluso a ser igual a 1 a temperaturas bajas, como consecuencia de la modificación del material. Además se observa como la p -selectividad disminuye con la temperatura, debido a que la relación entre la velocidad de isomerización y la velocidad de la desproporción aumenta con la temperatura.

b) Efecto de la presión

Para estudiar el efecto de la presión se han realizado ensayos en las condiciones que se recogen la tabla 4.23.

Tabla 4.23 Condiciones de los ensayos para determinar el efecto de la presión

Masa catalizador (m_{cat})
2,7 g
Caudal etilbenceno (Q_{EB})
0,5 cm ³ ·min ⁻¹
Tiempo de contacto (τ)
40,7 kg·s·mol ⁻¹
Temperatura de reacción (T_R)
400°C
Presión (P)
1-91 bar
Tiempo de operación (t_{op})
3 h

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.65 en la que se representa la conversión obtenida a las diferentes presiones.

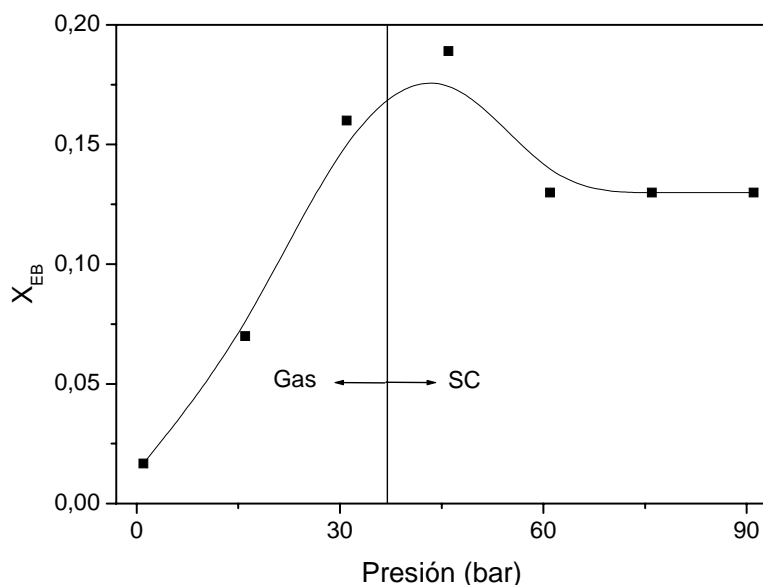
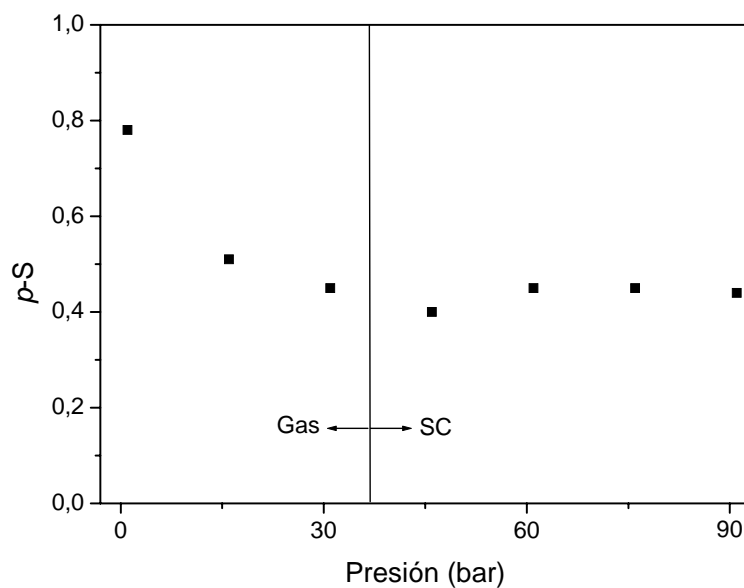


Figura 4.65 Evolución de la conversión de etilbenceno con la presión

La evolución de la conversión de etilbenceno con la presión presenta la misma tendencia que se observaba con el material sin aglomerar. La conversión aumenta con la presión hasta presiones cercanas a la crítica dónde presenta un máximo, a partir del cual la conversión disminuye hasta un valor constante. Con respecto a la selectividad, a todas las presiones es mayor del 95 %, lo que indica que la desalquilación del dietilbenceno no se está produciendo.

Por último, en la figura 4.66 se muestra la evolución de la p -selectividad con la presión. La p -selectividad disminuye con la presión dentro de la fase gas, hasta alcanzar un valor constante para todas las presiones correspondientes a la fase supercrítica, presentando un ligero mínimo alrededor del punto crítico. El valor final de p -selectividad alcanzado es superior al determinado por el equilibrio termodinámico.

La forma que adopta la evolución de la p -selectividad indica que la relación entre la velocidad de isomerización y la velocidad de la desproporción aumenta a medida que aumenta la presión, ya que la presión favorece la velocidad de desproporción. Por ello la conversión, y consecuentemente el rendimiento hacia p -dietilbenceno, aumenta, y a su vez este aumento de la concentración de p -dietilbenceno en el medio favorece la reacción de isomerización. Por ello, al alcanzar la fase supercrítica la p -selectividad alcanza un valor constante al igual que se observaba en la conversión. Sin embargo, el que ese valor constante sea superior al del equilibrio termodinámico indica que la relación entre la velocidad de isomerización y la de desproporción es inferior a la relación existente entre ambas en el equilibrio como consecuencia de la modificación del catalizador.

Figura 4.66 Evolución de la *p*-selectividad con la presión

c) Efecto del empleo de dióxido de carbono como diluyente

Para estudiar el efecto del diluyente, se han realizado ensayos en las condiciones que se presentan en la tabla 4.24.

Tabla 4.24 Condiciones de los ensayos para determinar el efecto del diluyente

Masa catalizador (m_{cat})
2,7 g
Caudal etilbenceno (Q_{EB})
1 cm ³ ·min ⁻¹
Caudal dióxido de carbono (Q_{CO_2})
0-0,15 cm ³ ·min ⁻¹
Tiempo de contacto (τ)
20,3 kg·s·mol ⁻¹
Temperatura de reacción (T_R)
400°C
Presión (P)
91 bar
Tiempo de operación (t_{op})
3 h

En la figura 4.67 se muestran los principales resultados obtenidos al variar la relación CO₂:EB en relación con la conversión de etilbenceno y la *p*-selectividad.

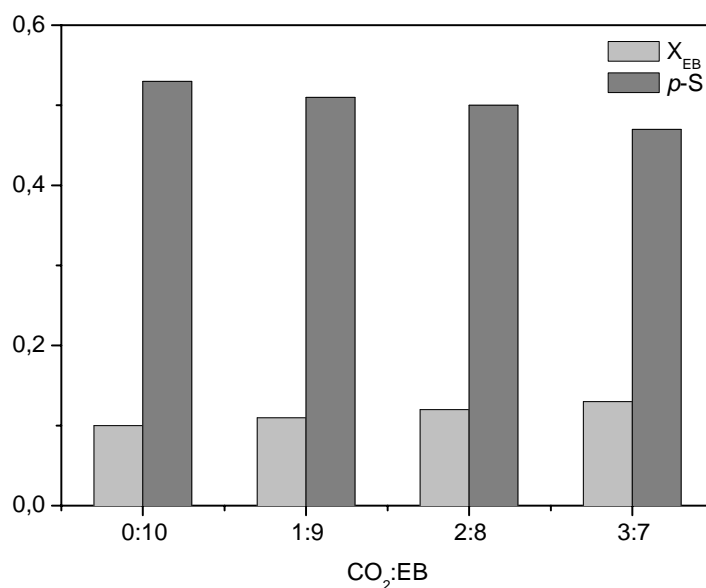


Figura 4.67 Evolución de la conversión y la *p*-selectividad con el empleo de CO₂

Se observa como la conversión aumenta ligeramente mientras que la *p*-selectividad disminuye al aumentar el contenido en dióxido de carbono. La disminución de la *p*-selectividad al aumentar el contenido en dióxido de carbono de la mezcla inicial indica que la relación entre la isomerización y la desproporción se encuentra influida por la presencia del diluyente. La presencia del diluyente favorece la velocidad de isomerización frente a la de desproporción, en contra de lo que cabría esperar por la disminución de la densidad y su efecto sobre la conversión y la isomerización. Tras la modificación, la difusión de los productos estará limitada, y la presencia de dióxido de carbono mejora este aspecto favoreciendo las reacciones de desproporción e isomerización y modificando la relación de velocidades de ambas reacciones.

4.4 COMPARACIÓN GENERAL

Por último, en este apartado se lleva a cabo una comparación entre los tres materiales empleados (polvo, aglomerado y modificado) en cuanto a la conversión de etilbenceno, la selectividad hacia dietilbenceno y la *p*-selectividad obtenidas, así como en relación al coque depositado sobre éstos.

4.4.1 HZSM-5 en polvo y aglomerada

En el apartado 4.2.1 se compararon las conversiones de etilbenceno y las selectividades hacia dietilbenceno obtenidas con el catalizador en polvo y aglomerado en las mismas condiciones en fase gas, para estudiar el efecto de la aglomeración. Se concluía que al aglomerar el lecho, se consigue disminuir la pérdida de carga, y que el etilbenceno fluya de manera homogénea por el lecho, aprovechándolo en mayor medida, y obteniendo conversiones mayores. Por la misma razón, el lecho aglomerado presenta un comportamiento más homogéneo y semejante al flujo pistón, presentando una distribución de tiempos de contacto más estrecha que el lecho en polvo, lo que afectaba directamente a la selectividad hacia dietilbenceno que es mayor en el caso del lecho aglomerado, ya que en el lecho en polvo las reacciones secundarias de desalquilación se encuentran más favorecidas, sobre todo en ciertas partes del lecho donde posiblemente el flujo sea más lento, y consecuentemente el tiempo de contacto sea mayor.

En relación con la *p*-selectividad, no hay nada destacable que añadir ya que con ambos catalizadores se obtienen *p*-selectividades cercanas a la correspondiente al equilibrio termodinámico.

Sin embargo, sí es interesante comentar las diferencias existentes entre el contenido en coque obtenido sobre ambos catalizadores en las mismas condiciones. En la tabla 4.25 se muestra el contenido en coque de los catalizadores empleados a 400°C y 1 bar.

Tabla 4.25 Comparación del contenido en coque de los catalizadores en polvo y aglomerado (400°C, 1 bar)

Material	CC (%)
Polvo	2,9
Aglomerado	1,4

El coque depositado sobre el material en polvo es superior al depositado sobre el material aglomerado ya que como se ha demostrado a lo largo del texto, la formación de coque se encuentra determinada por la presencia en el medio de etileno que se obtiene como producto de la desalquilación del dietilbenceno. Como en los ensayos con polvo estas reacciones se encuentran favorecidas, también se encuentra favorecida entonces la formación de coque.

Sin embargo, si se comparan los resultados obtenidos en conversión, selectividad y coque depositado con el catalizador en polvo y aglomerado a alta presión (fase líquida y supercrítica), se observa que los resultados son similares. Esto se debe a que a alta presión la corriente puede vencer la pérdida de carga generada por el lecho en polvo y entonces el flujo a través de éste es más homogéneo y se asemeja en mayor medida al flujo a través del lecho formado por la zeolita aglomerada. A modo de ejemplo se presentan en la tabla 4.26 los valores obtenidos para los principales parámetros estudiados para 46 bar y 400°C.

Tabla 4.26 Comparación de los resultados obtenidos con los catalizadores en polvo y aglomerado (400°C, 46 bar)

Material	X_{EB}	S_{DEB}	p-S	CC (%)
Polvo	0,44	0,72	0,31	12,2
Aglomerado	0,43	0,68	0,30	10,7

A la vista de los resultados obtenidos tanto con el material en polvo como con el material aglomerado se puede afirmar que los mejores valores de conversión se obtienen en condiciones supercríticas.

4.4.2 HZSM-5 aglomerada y modificada

En la figura 4.68 se comparan las conversiones obtenidas con el material aglomerado y modificado, en los ensayos realizados en las condiciones que se muestran en la tabla 4.27.

Tabla 4.27 Condiciones de los ensayos con HZSM-5 aglomerado y modificada para realizar la comparación

Masa catalizador (m_{cat}) 2,7 g
Caudal etilbenceno (Q_{EB}) 0,5 cm ³ ·min ⁻¹
Tiempo de contacto (τ) 20,3 kg·s·mol ⁻¹
Temperatura de reacción (T_R) 300-400°C
Presión (P) 1 y 46 bar

Se observa como la conversión obtenida con el material sin modificar es mayor que la obtenida con el material modificado. Esto se debe a que mediante la modificación del material se consigue por un lado pasivar los centros activos de la superficie externa, y por otro lado, reducir la boca de los poros dificultando la difusión de las moléculas, lo que provoca una disminución de la velocidad de reacción observada y por tanto de la conversión obtenida. A pesar de todo, se aprecia como 400°C y 46 bar (fase supercrítica) siguen siendo las condiciones en las que se obtienen las mayores conversiones, debido a las altas densidades del medio y a la temperatura que favorece la difusión.

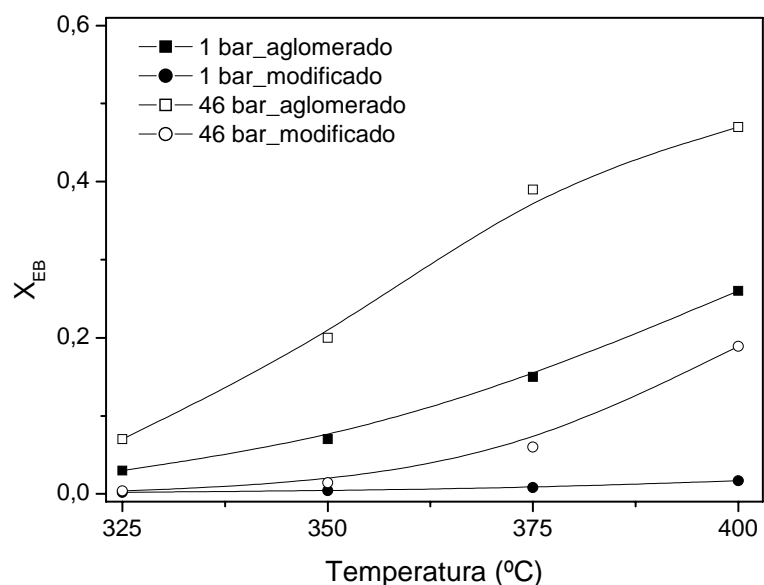


Figura 4.68 Evolución de la conversión con la temperatura con el material aglomerado y modificado

Con respecto a la selectividad hacia dietilbenceno, como ya se ha demostrado a lo largo del texto las selectividades hacia dietilbenceno obtenidas son superiores al 95 %, por lo que se puede afirmar que en las condiciones ensayadas no se están produciendo reacciones de desalquilación al emplear el material modificado, mientras que con el material aglomerado estas reacciones se encuentran favorecidas a temperaturas superiores a 375°C.

En relación con la *p*-selectividad, en la figura 4.69 se muestra la *p*-selectividad obtenida en función de la conversión conseguida en los ensayos realizados en las condiciones recogidas en la tabla 4.27.

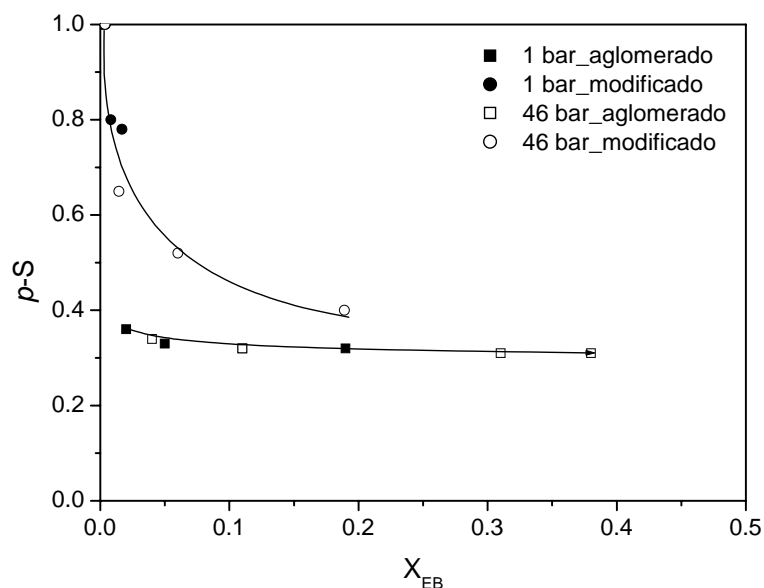


Figura 4.69 Evolución de la *p*-selectividad con la conversión con el material aglomerado y modificado

En la figura 4.69 se muestra claramente el resultado del proceso de modificación de la zeolita, que implica que a igualdad de conversión de etilbenceno, con el material modificado se consigue una mayor *p*-selectividad ya que gracias al proceso de modificación se reduce la llamada “isomerización no selectiva” y además se limita la difusión de los isómeros al disminuir el tamaño de la boca del poro. El isómero *meta*, el producto de la isomerización, presenta mayores dificultades para difundir, lo que conlleva una reducción de la velocidad de isomerización limitada por la difusión y por tanto una reducción del cociente entre la velocidad de isomerización y la de desproporción, aumentando la *p*-selectividad.

Por último, en la tabla 4.28 se realiza la comparación del coque depositado sobre los catalizadores aglomerado y modificado en las condiciones de la tabla 4.27 para 46 bar y un tiempo de operación de 5 horas.

Tabla 4.28 Comparación del contenido en coque de los catalizadores aglomerado y modificado (400°C, 46 bar)

Material	CC (%)
Aglomerado	8,6
Modificado	0,8

El contenido en coque del material modificado ensayado en condiciones supercríticas es mucho menor al contenido del material aglomerado, debido a que con el material modificado en estas condiciones no se están produciendo reacciones de desalquilación, en las que se produce etileno, responsable de la formación de coque.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES _____

5.1 CONCLUSIONES _____

De los resultados obtenidos en la presente investigación sobre la desproporción de etilbenceno sobre HZSM-5 en condiciones sub y supercríticas se deducen las siguientes conclusiones, relativas al efecto de las variables de operación y al efecto de los procesos de preparación del catalizador.

5.1.1 Efecto de las variables de operación

a) Sobre la conversión de etilbenceno

- La conversión aumenta con la presión en el intervalo de temperaturas estudiado debido al incremento de densidad, y por tanto de concentración de reactivo. La conversión máxima se ha obtenido empleando la temperatura más elevada, 400°C, y presiones superiores a la crítica (condiciones supercríticas), debido a la combinación de una alta densidad del medio de reacción y de una temperatura elevada en dichas condiciones.

- La conversión aumenta con el tiempo de contacto tendiendo hacia la conversión de equilibrio. Para tiempos de contacto elevados, se observa un máximo de conversión en torno a la presión crítica debido a las especiales propiedades del medio en las proximidades del punto crítico.
- La conversión obtenida en condiciones supercríticas se mantiene constante con el tiempo de operación o incluso aumenta ligeramente mientras que en fase gas la conversión disminuye claramente desde el principio, debido a una lenta coquización de los centros ácidos más fuertes.
- Cuando se utiliza CO₂ como diluyente en condiciones supercríticas, la conversión disminuye ligeramente al incrementarse la relación CO₂:EB en la mezcla de reacción, debido a la disminución de la densidad del medio y consecuentemente de la concentración del reactivo.

b) Sobre la selectividad hacia dietilbenceno y la *p*-selectividad

- La selectividad hacia dietilbenceno disminuye debido a la aparición de reacciones secundarias de desalquilación del dietilbenceno producto de la desproporción que se producen en serie con ésta a temperaturas superiores a 375°C, tiempos de contacto elevados y altas presiones, condiciones en las cuales la conversión de etilbenceno es superior a 0,4.
- La *p*-selectividad disminuye, tendiendo al valor del equilibrio al aumentar la temperatura, la presión y el tiempo de contacto, es decir a medida que la conversión de etilbenceno aumenta, ya que la velocidad de isomerización del *p*-dietilbenceno, que se produce en serie con la desproporción, se encuentra favorecida por la presencia de altas concentraciones de *p*-dietilbenceno en el medio.

c) Sobre el coque depositado en los catalizadores

- El contenido en coque de los catalizadores se encuentra fuertemente relacionado con la aparición de reacciones secundarias de desalquilación, ya que se ha determinado que la presencia de etileno es la etapa determinante en la formación de coque.
- La temperatura y el tiempo de contacto favorecen la formación de coque ya que también favorecen la formación de etileno, y de otros precursores de coque como los compuestos de la familia del difeniletano.
- La presión presenta dos efectos contrapuestos en la deposición de coque; por un lado favorece la formación de los precursores de coque y por otro facilita la extracción continua de éstos, o regeneración *in situ*. La modificación de la presión, permite controlar las propiedades del medio para evitar la desactivación.

- En ciertas condiciones dentro de la región supercrítica ($T=1,15 \cdot T_c$ y $P=2,5 \cdot P_c$), las propiedades del medio ($\rho=0,40 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) permiten obtener conversiones altas y un contenido en coque muy reducido, debido al equilibrio entre la velocidad de formación y extracción de precursores de coque.
- La presencia de dióxido de carbono como diluyente en condiciones supercríticas modifica las propiedades del medio, lo que conduce a mayores contenidos en coque. Para que se produzca la regeneración *in situ* del catalizador es necesario utilizar mayores presiones que en ausencia de dióxido de carbono.
- El contenido en coque aumenta rápidamente a tiempos de operación cortos, tendiendo rápidamente a un valor que permanece constante para mayores tiempos de operación. El grado de aromaticidad aumenta con el tiempo de operación debido a que el coque depositado está evolucionando mediante diversos procesos de transformación.

5.1.2 Efecto de los procesos de preparación del catalizador

a) Efecto de la aglomeración

- El método de aglomeración empleado resulta satisfactorio ya que con el catalizador aglomerado se consiguen mayores conversiones y selectividades y contenidos en coque más reducidos al emplearlo en fase gas.

b) Efecto de la modificación

- Mediante la modificación del catalizador con TMOS a 300°C durante 4 horas se pasivan los centros activos superficiales y se reduce la boca del poro, lo que conlleva la obtención de *p*-selectividades superiores a las correspondientes al equilibrio, obtenidas con el material sin modificar, aunque las conversiones son inferiores. La selectividad hacia dietilbenceno obtenida es cercana al 100% y el contenido en coque de los catalizadores modificados es muy reducido, ya que no se producen reacciones de desalquilación.

5.2 RECOMENDACIONES _____

Como consecuencia de los resultados obtenidos en la presente investigación, se sugieren las siguientes recomendaciones:

- Ampliación del estudio cinético tanto con el material aglomerado como con el modificado, incluyendo el estudio de la difusión de los reactivos y productos en condiciones supercríticas.
- Ampliación del estudio sobre la regeneración *in-situ* con objeto de aplicarlo a otras reacciones (transalquilación, isomerización, craqueo) incluyendo el estudio de la solubilidad y la difusión de los precursores en condiciones supercríticas.
- Aplicación de los conocimientos sobre la extracción de precursores de coque en condiciones supercríticas para la regeneración de catalizadores desactivados.
- Ampliación del estudio sobre la modificación mediante deposición de silicio empleando mezclas de modificadores con objeto de maximizar la conversión, manteniendo la elevada *p*-selectividad obtenida.

6. BIBLIOGRAFÍA

6. BIBLIOGRAFÍA

ÁGUEDA MATÉ, V.I., *Desulfuración de combustibles por adsorción en fase líquida sobre adsorbentes polares micro y mesoporosos*, Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, **2006**

ALY, F.A., LEE, L.L., *Self-consistent equations for calculating the ideal gas heat capacity, enthalpy and entropy*, Fluid Phase Equil. 6, 169-179, **1981**

ARSENOVA-HÄRTEL, N., BLUDAU, H., SCHUMACHER, R., HAAG, W.O., KARGE, H.G.; BRUNNER, E.; WILD, U., *Catalytic and sorption studies related to the para selectivity in the ethylbenzene disproportionation over H-ZSM-5 catalysts*, J. Catal. 191, 326-331, **2000**

ARSENOVA, N., HAAG, W.O., KARGE, H.G., *Kinetics study of ethylbenzene disproportionation with medium and large pore zeolites*, Stud. Surf. Sci. Catal. 105, 1293-1300, **1997**

- BAIKER, A., *Supercritical fluids in heterogeneous catalysis*, Chem. Rev. 99, 453-473, **1999**
- BAPTIST-NGUYEN, S., SUBRAMANIAM, B., *Coking and activity of porous catalysts in supercritical reaction media*, AIChE J. 38, 1027-1037, **1992**
- BHARATI, S.P., BHATIA, S., *Deactivation kinetics of toluene disproportionation over hydrogen mordenite catalysts*, Ind. Eng. Chem. Res. 26, 1854-1860, **1987**
- BECK, J.S., McCULLEN, S.B., OLSON, D.H., VENKAT, C.R., *Selective ethylbenzene disproportionation processes (SEBDP) with ex situ selectivated zeolite catalyst*, Mobil Oil Corp., US 5406015, **1995**
- BRUNNER, G., *Gas Extraction. An introduction to fundamentals of supercritical fluids to separation processes*, Springer, Nueva York, **1994**
- CAPILLA SANTAMARÍA, D., *Transalquilación de dietilbenceno con benceno en condiciones supercríticas*, Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, **2008**
- CEJKA, J., WICHTERLOVÁ, B., *Acid-catalyzed synthesis of mono- and dialkylbenzenes over zeolites: Active sites, zeolite topology, and reaction mechanisms*, Catal. Rev. 44(3), 375-421, **2002**
- CEJKA, J., ZILKOVÁ, N., WICHTERLOVÁ, B., EDER-MIRTH, G., LERCHER, J.A., *Decisive role of transport rate products for zeolite para-selectivity :effect of coke deposition and external surface silylation on activity and selectivity of HZSM-5 in alkylation of toluene*, Zeolites 17, 265-271, **1996**
- CHEN, W.H., TSAI, T.C., JONG, S.J., ZHAO, Q., TSAI, C.T., WANG, I., LEE, H.K., LIU, S.B., *Effect of surface modification on coking, deactivation and para-selectivity of HZSM-5 zeolites during ethylbenzene disproportionation*, J. Mol. Catal. A 181, 41-55, **2002**
- CSICSERY, S.M., *Shape-selective catalysis in zeolites*, Zeolites 4, 202-213, **1984**
- CSICSERY, S.M., *Catalysis by shape-selective zeolites: Science and technology*, Pure Appl. Chem. 58, 841-856, **1986**

- DE VOS, D.E., ERNST, S., PEREGO, C., O'CONNOR, C.T., STÖCKER, M., *Standard reaction of the International Zeolite Association for acidity characterization: Ethylbenzene disproportionation over LaNaY*, Microp. Mesop. Mater. 56, 185-192, **2002**
- DEROUANE, E.G., en: *Zeolites: Science and technology*, F. Ramôa Ribeiro y col. (Eds.), Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, **1984**
- DOOLEY, K.M., BRIGNAC, S.D., PRICE, G., *Kinetics of zeolite-catalyzed toluene disproportionation*, Ind. Eng. Chem. Res. 29, 789-795, **1990**
- FANG, L.Y., LIU, S.B., WANG, I., *Enhanced para-selectivity by selective coking during toluene disproportionation over H-ZSM-5 zeolite*, J. Catal. 185, 33- 42, **1999**
- FROMENT, G.F., BISCHOFF, K.B., *Chemical reactor analysis and design*, Wiley, Nueva York, **1990**
- GHOREISHI, S., MADANI, S.H., *Numerical simulation of p-xylene synthesis via selective toluene disproportionation over modified ZSM-5 catalysts*, International J. of Chem. React. Eng. 8, A47, **2010**
- GUISNET, M., COSTA, L., RAMÔA RIBEIRO, F., *Prevention of zeolite deactivation by coking*, J. Mol. Catal. 305, 69-83, **2009**
- GUISNET, M., MAGNOUX, P., *Coking and deactivation of zeolites*, Appl. Catal. 54, 1-27, **1989**
- GUISNET, M., MAGNOUX, P., *Deactivation by coking of zeolite catalysts. Prevention of deactivation. Optimal conditions for regeneration*, Catal. Today 36, 477-483, **1997**
- GUISNET, M., MAGNOUX, P. *Organic chemistry of coked formation*, Appl. Catal. A 212, 83-96, **2001**
- HIBINO, T., NIWA, M., MURAKAMI, Y., *Shape-selectivity over HZSM-5 modified by chemical vapor deposition of silicon alkoxide*, J. Catal. 128, 551-558, **1991**
- HOUGEN, O.A., WATSON, K.N., RAGATZ, R.A, *Principios de los procesos químicos II. Termodinámica*, Reverté, Barcelona, **1964**

- HUANG, J., JIANG, Y., MARTHALA, R., BRESSEL, A., FREY, J., HUNGER, M., *Effect of pore size and acidity on the coke formation during ethylbenzene conversion on zeolite catalysts*, J. Catal. 263, 277-283, **2009**
- HUANG, J., JIANG, Y., MARTHALA, R., HUNGER, M., *Insight into the mechanism of the ethylbenzene disproportionation: Transition state shape selectivity on zeolites*, J. Am. Chem. Soc. 130, 12642-12644, **2008**
- KAEDING, W.W., *Shape-selective reactions with zeolite catalysts. V. Alkylation or disproportionation of ethylbenzene to produce p-diethylbenzene*, J. Catal. 95, 512-519, **1985**
- KARGE, H.G., BOLDINGH, E.P., *In-situ IR investigation of coke formation on dealuminated mordenite catalysts*, Catal. Today 3, 53-63, **1988**
- KARGE, H.G., ERNST, S., WEIHE, M., WEISS, U., WEITKAMP, J., *Ethylbenzene disproportionation over large pore zeolites*, Stu. Surf. Sci. Catal. 84, 1805-1812, **1994**
- KARGE, H.G., LADEBECK, J., SARBAK, Z., HATADA, K., *Conversion of alkylbenzenes over zeolite catalysts. I. Dealkylation and disproportionation of ethylbenzene over mordenites*, Zeolites 2, 94-102, **1982**
- KÄRGER, J., RUTHVEN, D.M., *Diffusion in zeolites*, Wiley, Nueva York, **1992**
- LEVENSPIEL, O., *Ingeniería de las reacciones químicas*, Reverté, Barcelona, **1986**
- McCAULAY, D.A., LIEN, A.P., *Ethylbenzene disproportionation*, Standard Oil Company, US2683759, **1952**
- MAGNOUX, P., CERQUEIRA, H.S., GUISNET, M., *Evolution of coke composition during ageing under nitrogen*, Appl. Catal. A: Gen. 235, 93-99, **2002**
- MAGNOUX, P., ROGER, P., CANAFF, C., FOUCHE, V., GNEP, N.S., GUISNET, M., *New technique for the characterization of carbonaceous compounds responsible for zeolite deactivation*, in: Catalyst deactivation, B. Delmon y G.F. Froment (Eds.), Elsevier, Amsterdam, **1987**
- MANOS, G., HOFMANN, H., *Coke removal from zeolite catalysts by supercritical fluids*, Chem. Eng. Technol. 14, 73-78, **1991**

- MELSON, S., SCHÜTH, F., *The influence of the external acidity of H-ZSM-5 on its shape selective properties in the disproportionation of ethylbenzene*, J. Catal. 170, 46-53, **1997**
- NIU, F., HOFMANN, H., *Activity and deactivation behaviour of various zeolite catalysts*, Appl. Catal. A: Gen. 128, 107-118, **1995**
- NIU, F., HOFMANN, H., *Investigation of coke extraction from zeolite-HY under supercritical and near-critical conditions*, Can. J. Chem. Eng. 75, 346-352, **1997**
- NIU, F., HOFMANN, H., *Investigation of various zeolite catalysts under supercritical conditions*, en: High pressure chemical engineering, Ph. Rudolf von Rohr y Ch. Trepp (Ed.), Elsevier Science, **1996**
- NIU, F., HOFMANN, H., *Studies on deactivation kinetics of a heterogeneous catalyst using a concentration-controlled recycle reactor under supercritical conditions*, Appl. Catal. A: Gen. 158, 273-285, **1997**
- NIU, F., KOLB, G., HOFMANN, H., *Deactivation kinetics and modelling of coke removal under supercritical conditions for the example of ethylbenzene disproportionation*, Chem. Eng. Technol. 18, 278-283, **1995**
- NIWA, M., KATO, S., HATTORI, T., MURAKAMI, Y., *Fine control of the pore-opening size of the zeolite mordenite by chemical vapour deposition of silicon alkoxide*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 80, 3135-3145, **1984**
- NOYORI, R., *Supercritical fluids: Introduction*, Chem. Rev. 99, Editorial, **1999**
- PENG, D.Y., ROBINSON, D.B., *A new two-constant equation of state*, Ind. Eng. Chem. Fundamen. 15, 59-64, **1976**
- PETKOVIC, L.M., GINOSAR, D.M., *The effect of supercritical isobutane regeneration of the nature of hydrocarbons deposited on a USY zeolite catalyst utilized for isobutane/butene alkylation*, Appl. Catal. A: Gen. 275, 235-245, **2004**
- PETKOVIC, L.M., GINOSAR, D.M., BURCH, K.C., *Supercritical fluid removal of hydrocarbons adsorbed on wide-pore zeolite catalysts*, J. Catal. 234, 328-339, **2005**

- PRADHAN, A.R., LIN, T.S., CHEN, W.H., JONG, S.J., WU, J.F., CHAO, K.J., LIU, S.B., *EPR and NMR studies of coke induced selectivation over H-ZSM-5 zeolite during ethylbenzene disproportionation reaction*, J. Catal. 128, 29-38, **1999**
- PRADHAN, A.R., WU, J.F., JONG, S.J., TSAI, T.C., LIU, S.B., *An ex situ methodology for characterization of coke by TGA and ^{13}C CP-MAS NMR spectroscopy*, Appl. Catal. 165, 489-497, **1997**
- PRAUSNITZ, J.M., LICHTENTHALER, R.N., GOMES DE ACEVEDO, E., *Termodinamica molecular de los equilibrios de fases*, Prentice Hall Iberia, Madrid, **2000**
- RAMÕA RIBEIRO, F., ALVAREZ, F., HENRIQUES, C., LEMOS, F., LOPES, J.M., RIBERIO, M.F., *Structure-activity relationship in zeolite*, J. Mol. Catal. 96, 245-270, **1995**
- ROLLMAN, L.D., WALSH, D.E., *Shape selectivity and carbon formation in zeolites*, J. Catal. 56, 139-140, **1979**
- RUIZ FERNÁNDEZ, J.A., *Eliminación de la acidez superficial externa en zeolitas tipo ZSM*, Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, **2003**
- SERRANO GRANADOS, D.P., *Obtención selectiva de para-xileno por desproporción catalítica de tolueno sobre zeolitas ZSM-5 modificadas*, Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, **1990**
- SHAIKH, R.A., HEGDE, S.G., BEHLEKAR, A.A., RAO, B.S., *Enhancement of acidity and paraselectivity by the silylation in pentasil zeolites*, Catal. Today, 49, 201-209, **1999**
- SILVA, J.M., RIBEIRO, M.F., RAMOA RIBEIRO, F., BENAZZI, E., GUISNET, M., *Influence of platinum on the transformation of an ethylbenzene-o-xylene mixture on HZSM-5*, Appl. Catal. A: Gen. 125, 1-14, **1995**
- SILVA, J.M., RIBEIRO, M.F., RAMOA RIBEIRO, F., BENAZZI, E., GUISNET, M., *Transformation of an ethylbenzene-o-xylene mixture on HMOR and Pt-HMOR catalysts. Comparison with ZSM-5 catalysts*, Appl. Catal. 125, 15-27, **1995**
- SUBRAMANIAM, B., *Enhancing the stability of porous catalysts with supercritical reaction media*, Appl. Catal A: Gen. 121, 199-213, **2001**

- SUBRAMANIAM, B., SAIM, S., *In situ mitigation of coke buildup in porous catalysts with supercritical reaction media*, US5725756, **1998**
- TILTSCHER, H., WOLF, H., SCHELCHSHORN, J., *A mild and effective method for the regeneration or maintenance of the activity of heterogeneous catalysts*, Angew. Chem. Int. Ed. 20, 892-894, **1981**
- TSAI, T.C., LIU, S.B., WANG, I., *Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts*, Appl. Catal. A: Gen. 181, 355-398, **1999**
- TSAI, T.C., WANG, I., HUANG, C.K., LIU, S.D., *Study on ethylbenzene and xylene conversion over modified ZSM-5*, Appl. Catal. A: Gen., 321, 125-134, **2007**
- UGUINA, M.A., SERRANO, D.P., VAN GRIEKEN, R., VÈNES, S., *Adsorption, acid and catalytic changes induced in ZSM-5 by coking with different hydrocarbons*. Appl. Catal. A: Gen., 99, 97-113, **1993**
- UGUINA, M.A., SOTELO, J.L., SERRANO, D.P., *Kinetics of toluene disproportionation over unmodified and modified ZSM-5 zeolites*, Ind. Eng. Chem. Res. 32, 49-55, **1993**
- VELASCO, N.D., MACHADO, M.S., CARDOSO, D., *Ethylbenzene disproportionation on HZSM-5 zeolite: the effect of aluminum content and crystal size on the selectivity for p-diethylbenzene*, Braz. J. Chem. Eng. 15, 225-230, **1998**
- WANG, I., AY, C.L., LEE, B.J., CHEN, M.H., *Para-selectivity of dialkylbenzenes over HZSM-5 modified by vapor phase deposition of silica*, Appl. Catal. 54, 257-266, **1989**
- WANG, I., LEE, B.J., CHEN, M.H., *Novel silicon-modified catalyst Si/HZSM-5, its preparation, and a process for synthesizing high purity p-dialkyl benzene from monoalkyl benzene by using said catalyst*, US 4950835, **1990**
- WANG, J., HASSAN, F., CHIGADA, P.I., RIGBY, S.P., AL-DURI, B., WOOD, J., *Coke formation and characterization during 1-hexene isomerization and oligomerization over HZSM-5 catalyst under supercritical conditions*, Ind. Eng. Chem. Res. 48, 27899-7909, **2009**

- WANG, X., WANG, K., LI, G., *Method for modification of outer surface acidity of zeolite molecular sieve*, CN 1927463, **2007**
- WEISS, U., WEIHE, M., HUNGER, M., KARGE, H.G., WEITKAMP, J., *The induction period in ethylbenzene disproportionation over large pore zeolites*, Stud. Surf. Sci. Catal. 105, 973-981, **1997**
- YANG, R.T., *Adsorbents: Fundamentals and applications*, Wiley, Nueva York, **2003**
- YU, C.C., TAN, C.S., *Selective toluene ethylation in supercritical CO₂ using chemical liquid deposition modified HZSM-5 pellets*, J. Supercrit. Fluids 44, 341-346, **2008**
- YOKOTA, K., FUJIMOTO, K., *Supercritical Fischer-Tropsch synthesis reaction: 2. The effective diffusion of reactant and products in the supercritical-phase reaction*, Ind. Eng. Chem. Res. 30, 95-100, **1991**
- ZHU, Z., CHEN, Q., XIE, Z., YANG, W., KONG, D., LI, C., *Shape-selective disproportionation of ethylbenzene to para-diethylbenzene over ZSM-5 modified by chemical deposition and MgO*, J. Mol. Catal. 248, 152-158, **2006**

7. APÉNDICE

7. APÉNDICE

7.1 MATERIALES EMPLEADOS

En la tabla 7.1 se muestran los materiales empleados en los métodos de preparación de los catalizadores, es decir para la aglomeración y la modificación por deposición de silicio en fase vapor.

Tabla 7.1 Materiales empleados en la preparación de los catalizadores

Material	Estado	Pureza	Suministrador	Características
HZSM-5	Polvo	-	Zeocat	Si/Al = 13 Nanocristalina
Alúmina	Polvo	-	SASOL	Boehmita
Ciclohexano	Líquido	Anhidro	SDS	-
Agua Milli-Q	Líquido	-	-	-
TEOS ^a	Líquido	> 98 %	Aldrich	-
TMOS ^b	Líquido	> 99 %	Aldrich	-
Nitrógeno	Gas	5.0	Aldrich	-

^a TEOS: tetraetilortosilicato

^b TMOS: tetrametilortosilicato

En la tabla 7.2 se muestran los materiales empleados en los ensayos catalíticos de desproporción.

Tabla 7.2 Materiales empleados en los ensayos catalíticos de desproporción

Material	Estado	Pureza	Suministrador	Características
Etilbenceno	Líquido	99 %	Aldrich	-
Dióxido de carbono	Líquido	4.8	Air liquide	Uso supercrítico
Nitrógeno	Gas	4.8	Praxair	-
Aire	Gas	4.8	Praxair	Para GC
Hidrógeno	Gas	5.0	Praxair	Para GC
Helio	Gas	5.0	Praxair	Para GC

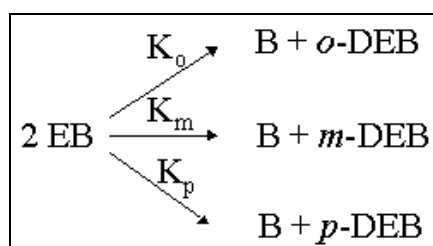
En la tabla 7.3 se muestran los materiales empleados en la caracterización de coque mediante técnicas termogravimétricas y para la obtención del coque mediante digestión de la zeolita.

Tabla 7.3 Materiales empleados en la caracterización del coque

Material	Estado	Pureza	Suministrador	Características
Nitrógeno	Gas	5.0	Praxair	Para TG
Aire	Gas	4.8	Praxair	Para TG
HF	Líquido	50 %	CarloErba	-
Agua MilliQ	Líquido	-	-	-

7.2 CÁLCULO DETALLADO DEL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO DE LA REACCIÓN DE DESPROPORCIÓN DE ETILBENCENO

La conversión y la distribución de isómeros en el equilibrio se determinan mediante un estudio que tiene en cuenta el desarrollo simultáneo de tres reacciones que dan lugar a cada uno de los tres isómeros de dietilbenceno.



La constante de equilibrio de cada reacción se calcula a partir de la variación de la energía de Gibbs estándar correspondiente, que a su vez se obtiene a partir de las entalpías de formación y de las entropías estándar y de las variaciones del calor específico con la temperatura, para las diferentes especies implicadas en la reacción.

7.2.1 Estimación por el método de contribución de grupos

En la tabla 7.4 se muestran las propiedades anteriormente mencionadas, estimadas mediante el método de contribución de grupos de Andersen, Beyer y Watson (Hougen y col., 1964).

Tabla 7.4 Entalpías de formación (25°C), entropías estándar (25°C) y variación del calor molar con la temperatura

Compuesto	ΔH°_f (J·mol ⁻¹)	S° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	$C_p = a + b T + c T^2$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)		
			a	b·10 ³	c·10 ⁶
B	82947	269	-17,6	382	-153
EB	30174	365	-9,8	530	-206
<i>o</i> -DEB	-20172	443	12,7	649	-244
<i>m</i> -DEB	-21929	448	-2,0	682	-262
<i>p</i> -DEB	-21218	443	2,2	665	-250

A partir de los valores de la tabla 7.4 y teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción se calcula la variación de entalpía y de entropía de cada reacción y las variaciones Δa , Δb y Δc , que se muestran en la tabla 7.5. La variación de entalpía estándar para la formación de cada isómero es en todos los casos ligeramente endotérmica.

Tabla 7.5 Variaciones de entalpía y de entropía de reacción

Reacción	ΔH°_r (298K)	ΔS°_r (298K)	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$
	(J·mol ⁻¹)	(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	(J·mol ⁻¹ ·K ⁻²)	(J·mol ⁻¹ ·K ⁻³)
<i>Orto</i>	1925	-17,5	14,6	-29,1	14,8
<i>Meta</i>	167	-12,6	-0,04	3,3	-3,3
<i>Para</i>	879	-17,9	4,1	-13,5	8,4

A partir de estos datos puede calcularse la variación de la energía de Gibbs estándar, y por tanto, la constante de equilibrio a cada temperatura para cada una de las reacciones. A partir de las tres constantes de equilibrio, y teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción, se plantea un sistema de cinco ecuaciones con cinco incógnitas:

$$K_o = \frac{y_{o-DEB} \cdot y_B}{y_{EB}^2} \quad [7.1]$$

$$K_m = \frac{y_{m-DEB} \cdot y_B}{y_{EB}^2} \quad [7.2]$$

$$K_p = \frac{y_{p-DEB} \cdot y_B}{y_{EB}^2} \quad [7.3]$$

$$y_B + y_{EB} + y_{o-DEB} + y_{m-DEB} + y_{p-DEB} = 1 \quad [7.4]$$

$$y_B = y_{o-DEB} + y_{m-DEB} + y_{p-DEB} \quad [7.5]$$

Resolviendo el sistema se obtienen las composiciones de cada uno de los compuestos implicados, reactivos y productos, en el equilibrio a cada temperatura. Al no existir variación de número de moles totales en las reacciones, la presión no influye en el equilibrio.

A partir de la composición final de la mezcla en el equilibrio y teniendo en cuenta que la composición inicial de la mezcla es etilbenceno puro, se calculan la conversión (X_{EB}) y las selectividades hacia el isómero *orto* (*o-S*), *meta* (*m-S*) y *para* (*p-S*) de equilibrio. La variación de estos parámetros con la temperatura se muestra en la figura 7.1.

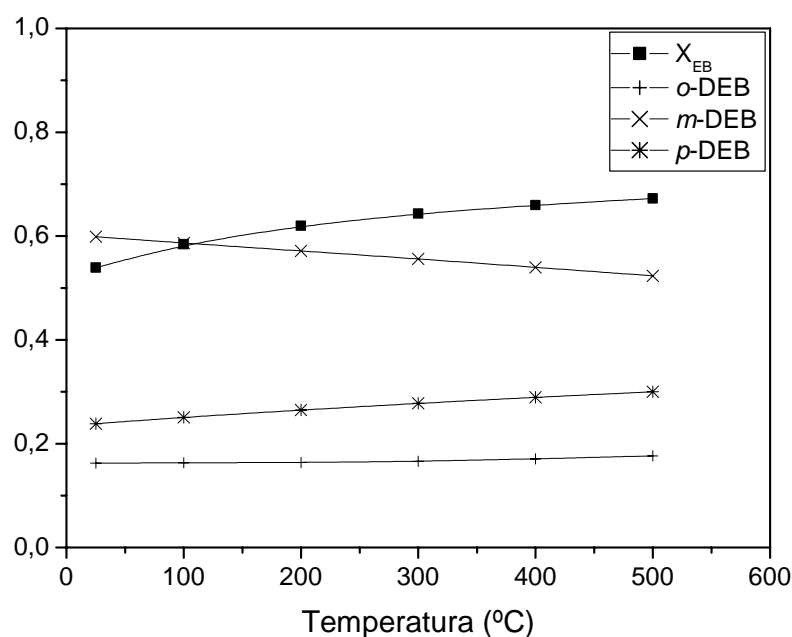


Figura 7.1 Evolución de la conversión y las selectividades de equilibrio con la temperatura (contribución de grupos)

Se observa que la conversión de equilibrio aumenta con la temperatura dentro del intervalo estudiado desde 0,54 a 0,67. Por otro lado, el isómero que se obtiene en mayor proporción es el isómero *meta*, ya que es el más estable termodinámicamente. A medida que aumenta la temperatura, la selectividad hacia *meta* disminuye, aumentando la selectividad hacia los demás isómeros, aunque el isómero *meta* sigue siendo el predominante, ya que las variaciones producidas por el efecto de la temperatura son muy pequeñas.

7.2.2 Estimación mediante Aspen Plus

El cálculo de la conversión de equilibrio se ha llevado a cabo también mediante el programa de simulación Aspen Plus. El esquema básico del cálculo es el mismo llevado a cabo en el apartado anterior, si bien los valores de las propiedades necesarias para el mismo se extraen de las bases de datos disponibles para el citado programa. El calor molar de cada compuesto se calcula en función de la temperatura mediante el método de Aly y Lee (1981):

$$C_p = C_1 + C_2 \left(\frac{C_3/T}{\sinh(C_3/T)} \right)^2 + C_4 \left(\frac{C_5/T}{\cosh(C_5/T)} \right)^2 \quad [7.6]$$

En la tabla 7.5 se muestran las entalpías de formación estándar y los parámetros C1 a C5 de la ecuación 7.6 para cada uno de los compuestos implicados.

Tabla 7.5 Entalpías de formación (25°C) y parámetros para el cálculo del calor específico con la temperatura

Compuesto	ΔH_f° (J·mol ⁻¹)	Parámetros método Aly y Lee (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)				
		C1	C2	C3	C4	C5
B	82842	44,7	231	1479	168	677
EB	29906	78,4	340	1559	243	-702
<i>o</i> -DEB	-15723	134	413	1613	289	-747
<i>m</i> -DEB	-24687	128	421	1624	300	753
<i>p</i> -DEB	-21988	128	420	1627	296	757

En la figura 7.2 se muestran las variaciones de la conversión y de las selectividades hacia los isómeros con la temperatura, como resultado de la simulación con el programa Aspen Plus.

En este caso la conversión de equilibrio se mantiene prácticamente constante en un valor de 0,57 en el intervalo de temperatura estudiado. Así pues, cualquiera que sea el método de cálculo utilizado la conversión de equilibrio se mantiene en torno a 0,6 pudiendo considerarse ligeras las variaciones con la temperatura, teniendo en cuenta el amplio intervalo de esta variable estudiado.

Con respecto a la distribución de los productos en el equilibrio, se puede afirmar que nuevamente el isómero más estable termodinámicamente es el *meta*, aunque con este método la proporción de este isómero en la mezcla de productos final es mayor que la obtenida por contribución de grupos. Sin embargo, la variación de la selectividad hacia cada isómero con la temperatura es similar en ambos casos.

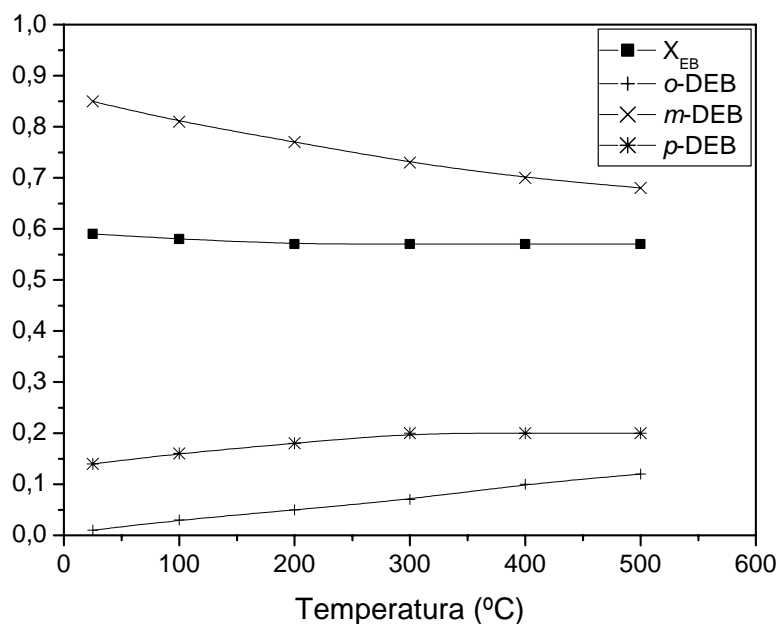


Figura 7.2 Evolución de la conversión y las selectividades de equilibrio con la temperatura (ASPEN PLUS)

7.3 CÁLCULO DETALLADO DE UN EXPERIMENTO

El cálculo detallado de un experimento se ha llevado a cabo, a modo de ejemplo, a partir del análisis cromatográfico de las muestras obtenidas de un ensayo realizado con el material aglomerado en condiciones supercríticas (400°C, 91 bar). Los resultados del análisis de las corrientes de entrada y salida se muestra en la tabla 7.6.

Tabla 7.6 Análisis cromatográfico de las corrientes de entrada y salida del reactor

Compuesto	Entrada del reactor		Salida del reactor	
	% peso	mol·g ⁻¹ 10 ²	% peso	mol·g ⁻¹ 10 ²
Benceno	0	0	15,1	0,193
Tolueno	0	0	0	0
Etilbenceno	100	0,942	63,1	0,594
3-etiltolueno	0	0	0	0
<i>m</i> -dietilbenceno	0	0	13,1	0,098
<i>p</i> -dietilbenceno	0	0	6,6	0,049
<i>o</i> -dietilbenceno	0	0	1,6	0,012
135-trietilbenceno	0	0	0,3	0,002
124-trietilbenceno	0	0	0	0
Total	100	0,942	99,8	0,948
Error relativo (%)				0,6 %

A partir del análisis cromatográfico de las muestras, expresado en porcentaje en peso de cada uno de los compuestos habituales, se calculan los moles de cada compuesto por gramo de muestra dividiendo entre el peso molecular de cada compuesto. A continuación se comprueba que el balance de aromáticos se

cumple comparando el número de moles de etilbenceno iniciales por gramo de muestra y el número total de moles correspondiente a la suma de los moles de todos los compuestos aromáticos que son cuantificados por gramo de muestra. Se observa como el balance se cumple con un error del 0,6 %.

A partir de los datos de la tabla 7.6 se calcula la conversión de etilbenceno, la selectividad hacia dietilbenceno y la *p*-selectividad:

$$X_{EB} = \frac{n_{EBo} - n_{EB}}{n_{EBo}} = \frac{0,942 - 0,594}{0,942} = 0,37$$

$$S_{DEB} = \frac{2 \cdot n_{DEB}}{n_{EBo} - n_{EB}} = \frac{2 \cdot (0,098 + 0,049 + 0,0129)}{0,942 - 0,594} = 0,91$$

$$p-S = \frac{n_{p-DEB}}{n_{DEB}} = \frac{0,049}{0,098 + 0,049 + 0,012} = 0,31$$

7.4 ESTUDIO DE LA REPRODUCIBILIDAD DE LOS ENSAYOS

A lo largo de todo el trabajo experimental se han ido llevando a cabo comprobaciones del correcto funcionamiento de la instalación experimental, aspecto de especial importancia en una instalación a presión. A modo de ejemplo se presentan en la tabla 7.7, los resultados obtenidos para tres ensayos llevados a cabo en las mismas condiciones de operación sobre la zeolita aglomerada.

Tabla 7.7 Estudio de reproducibilidad de los ensayos

Parámetros	Ensayos				Media	Error relativo medio (%)
	1	2	3	4		
X_{EB}	0,46	0,49	0,45	0,47	0,47	2,7
S_{DEB}	0,86	0,73	0,75	0,69	0,76	6,8
$p-S$	0,30	0,30	0,31	0,31	0,31	1,6

Los mayores errores relativos se producen en la selectividad aún así, son menores del 10 %.

7.5 TABLAS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 7.8 Resultados experimentales con HZSM-5 en polvo

Exp	VARIABLES DE OPERACIÓN							PARÁMETROS DE REACCIÓN			
	M _{cata} (g)	Q _{EB} (cm ³ ·min ⁻¹)	Q _{CO2} (cm ³ ·min ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	τ (kg·s·mol ⁻¹)	t _{op} (h)	X _{EB}	S _{DEB}	p-S	CC (%)
P-1	4,5	0,5	0	300	1	68	3	0,02	0,92	0,32	-
P-2	4,5	0,5	0	300	11	68	3	0,03	0,94	0,31	-
P-3	4,5	0,5	0	300	31	68	3	0,02	0,97	0,34	-
P-4	4,5	0,5	0	300	36	68	3	0,02	0,97	0,35	-
P-5	4,5	0,5	0	300	41	68	3	0,02	0,95	0,34	-
P-6	4,5	0,5	0	300	46	68	3	0,03	0,99	0,34	-
P-7	4,5	0,5	0	320	1	68	3	0,03	0,92	0,33	-
P-8	4,5	0,5	0	320	6	68	3	0,03	0,94	0,33	-
P-9	4,5	0,5	0	320	31	68	3	0,06	1,00	0,34	-
P-10	4,5	0,5	0	320	36	68	3	0,07	0,94	0,33	-
P-11	4,5	0,5	0	320	46	68	3	0,09	1,00	0,34	-
P-12	4,5	0,5	0	320	61	68	3	0,09	0,99	0,32	-
P-13	4,5	0,5	0	340	1	68	3	0,08	0,93	0,33	-
P-14	4,5	0,5	0	340	16	68	3	0,10	0,94	0,33	-
P-15	4,5	0,5	0	340	26	68	3	0,12	1,00	0,31	-
P-16	4,5	0,5	0	340	36	68	3	0,16	0,98	0,31	-
P-17	4,5	0,5	0	340	46	68	3	0,14	0,98	0,32	-
P-18	4,5	0,5	0	340	61	68	3	0,17	0,98	0,31	-
P-19	4,5	0,5	0	350	1	68	3	0,09	0,94	0,33	-
P-20	4,5	0,5	0	350	21	68	3	0,19	1,00	0,31	-
P-21	4,5	0,5	0	350	36	68	3	0,21	0,96	0,32	-
P-22	4,5	0,5	0	350	41	68	3	0,22	1,00	0,31	-

Tabla 7.8 Continuación

Exp	VARIABLES DE OPERACIÓN							PARÁMETROS DE REACCIÓN			
	M _{cata} (g)	Q _{EB} (cm ³ ·min ⁻¹)	Q _{CO2} (cm ³ ·min ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	τ (kg·s·mol ⁻¹)	t _{op} (h)	X _{EB}	S _{DEB}	p-S	CC (%)
P-23	4,5	0,5	0	350	46	68	3	0,23	1,00	0,31	-
P-24	4,5	0,5	0	350	51	68	3	0,20	1,00	0,32	-
P-25	4,5	0,5	0	350	61	68	3	0,20	0,99	0,31	-
P-26	4,5	0,5	0	375	1	68	3	0,10	0,96	0,34	-
P-27	4,5	0,5	0	375	6	68	3	0,16	0,92	0,31	-
P-28	4,5	0,5	0	375	16	68	3	0,20	0,93	0,31	-
P-29	4,5	0,5	0	375	31	68	3	0,26	0,89	0,31	-
P-30	4,5	0,5	0	375	36	68	3	0,32	0,82	0,31	-
P-31	4,5	0,5	0	375	46	68	3	0,32	0,87	0,31	-
P-32	4,5	0,5	0	375	61	68	3	0,35	0,84	0,32	-
P-33	4,5	0,5	0	400	1	68	3	0,16	0,75	0,31	-
P-34	4,5	0,5	0	400	6	68	3	0,26	0,79	0,31	-
P-35	4,5	0,5	0	400	16	68	3	0,30	0,76	0,31	-
P-36	4,5	0,5	0	400	31	68	3	0,36	0,75	0,31	-
P-37	4,5	0,5	0	400	38,5	68	3	0,43	0,66	0,31	-
P-38	4,5	0,5	0	400	46	68	3	0,43	0,69	0,31	-
P-39	4,5	0,5	0	400	51	68	3	0,43	0,68	0,31	-
P-40	4,5	0,5	0	400	56	68	3	0,42	0,70	0,31	-
P-41	4,5	0,5	0	400	61	68	3	0,44	0,72	0,31	-
P-42	4,5	0,5	0	290	1	68	3	0,008	0,98	0,34	-
P-43	4,5	0,5	0	310	1	68	3	0,016	0,93	0,33	-
P-44	4,5	0,5	0	320	1	68	3	0,023	0,92	0,33	-

Tabla 7.8 Continuación

Exp	VARIABLES DE OPERACIÓN							PARÁMETROS DE REACCIÓN			
	M _{cata} (g)	Q _{EB} (cm ³ ·min ⁻¹)	Q _{CO2} (cm ³ ·min ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	τ (kg·s·mol ⁻¹)	t _{op} (h)	X _{EB}	S _{DEB}	p-S	CC (%)
P-45	4,5	0,5	0	330	1	68	3	0,029	0,95	0,33	-
P-46	4,5	0,5	0	340	1	68	3	0,038	0,94	0,33	-
P-47	4,5	0,5	0	350	1	68	3	0,051	0,94	0,33	-
P-48	4,5	0,5	0	360	1	68	3	0,064	0,94	0,33	-
P-49	4,5	0,5	0	370	1	68	3	0,08	0,91	0,33	-
P-50	4,5	0,5	0	380	1	68	3	0,09	0,91	0,33	-
P-51	4,5	0,5	0	390	1	68	3	0,12	0,86	0,33	-
P-52	4,5	0,5	0	400	1	68	3	0,14	0,80	0,32	-
P-53	4,5	0,5	0	410	1	68	3	0,16	0,80	0,32	-
P-54	4,5	0,5	0	400	1	68	1,25	0,16	0,74	0,32	-
P-55	4,5	0,5	0	400	1	68	4	0,14	0,75	0,32	-
P-56	4,5	0,5	0	400	1	68	6,5	0,15	0,75	0,32	-
P-57	4,5	0,5	0	400	1	68	9	0,14	0,79	0,32	-
P-58	4,5	0,5	0	400	1	68	12	0,13	0,80	0,32	-
P-59	4,5	0,5	0	400	1	68	15	0,14	0,81	0,31	-
P-60	4,5	0,5	0	400	1	68	18	0,14	0,81	0,32	2,9
P-61	4,5	0,5	0	340	46	68	1	0,18	0,93	0,31	-
P-62	4,5	0,5	0	340	46	68	2	0,20	0,93	0,31	-
P-63	4,5	0,5	0	340	46	68	4,5	0,22	0,95	0,31	-
P-64	4,5	0,5	0	340	46	68	6	0,20	0,93	0,31	-
P-65	4,5	0,5	0	340	46	68	9	0,20	0,95	0,31	-
P-66	4,5	0,5	0	340	46	68	12,5	0,17	0,94	0,31	-

Tabla 7.8 Continuación

Exp	VARIABLES DE OPERACIÓN							PARÁMETROS DE REACCIÓN			
	M _{cata} (g)	Q _{EB} (cm ³ ·min ⁻¹)	Q _{CO2} (cm ³ ·min ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	τ (kg·s·mol ⁻¹)	t _{op} (h)	X _{EB}	S _{DEB}	p-S	CC (%)
P-67	4,5	0,5	0	340	46	68	14	0,19	0,94	0,31	-
P-68	4,5	0,5	0	340	46	68	18	0,20	0,85	0,31	1,1
P-69	4,5	0,5	0	400	46	68	1	0,40	0,73	0,31	-
P-70	4,5	0,5	0	400	46	68	1,5	0,40	0,71	0,31	-
P-71	4,5	0,5	0	400	46	68	2	0,40	0,71	0,31	-
P-72	4,5	0,5	0	400	46	68	5	0,40	0,74	0,31	-
P-73	4,5	0,5	0	400	46	68	10	0,42	0,71	0,31	-
P-74	4,5	0,5	0	400	46	68	15	0,41	0,73	0,31	-
P-75	4,5	0,5	0	400	46	68	18	0,41	0,75	0,31	13,9
P-76	1	1	0	400	6	8	3	0,07	0,98	0,34	-
P-77	4,5	1	0	400	6	34	3	0,19	0,84	0,32	-
P-78	4,5	0,5	0	400	6	68	3	0,26	0,78	0,32	-
P-79	4,5	0,25	0	400	6	136	3	0,35	0,78	0,31	-
P-80	4,5	0,5	0	300	1	68	3	0,02	0,96	0,33	1,2
P-81	4,5	0,5	0	300	46	68	3	0,03	0,99	0,34	1,4
P-82	4,5	0,5	0	400	1	68	3	0,16	0,75	0,32	2,0
P-83	4,5	0,5	0	300	46	68	3	0,38	0,76	0,31	6,2
P-84	4,5	0,5	0	350	46	68	18	0,24	0,94	0,31	1,2
P-85	4,5	0,5	0	375	46	68	18	0,35	0,79	0,31	10,6
P-86	4,5	0,5	0	400	46	68	12	0,38	0,71	0,31	13,5
P-87	4,5	0,5	0	400	46	68	30	0,39	0,69	0,31	14,1
P-88	5,4 ^a	0,5	0	300	1	81,4	3	0,01	0,91	0,31	-

^a 4,5 g zeolita + 0,9 g alúmina

Tabla 7.8 Continuación

Exp	VARIABLES DE OPERACIÓN							PARÁMETROS DE REACCIÓN			
	M _{cata} (g)	Q _{EB} (cm ³ ·min ⁻¹)	Q _{CO2} (cm ³ ·min ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	τ (kg·s·mol ⁻¹)	t _{top} (h)	X _{EB}	S _{DEB}	p-S	CC (%)
P-89	5,4 ^a	0,5	0	325	1	81,4	3	0,02	0,91	0,31	-
P-90	5,4 ^a	0,5	0	350	1	81,4	3	0,05	0,9	0,33	-
P-91	5,4 ^a	0,5	0	375	1	81,4	3	0,08	0,86	0,34	-
P-92	5,4 ^a	0,5	0	400	1	81,4	3	0,12	0,78	0,32	-
P-93	4,5 ^b	0,5	0	325	1	68	3	0,07	0,94	0,32	-
P-94	4,5 ^b	0,5	0	350	1	68	3	0,20	0,96	0,30	-
P-95	4,5 ^b	0,5	0	375	1	68	3	0,35	1,00	0,30	-
P-96	4,5 ^b	0,5	0	400	1	68	3	0,43	0,88	0,29	-

^a 4,5 g zeolita + 0,9 g alúmina^b Lecho compactado

Tabla 7.9 Resultados experimentales con HZSM-5 aglomerada

Exp	VARIABLES DE OPERACIÓN							PARÁMETROS DE REACCIÓN			
	M _{cata} (g)	Q _{EB} (cm ³ ·min ⁻¹)	Q _{CO2} (cm ³ ·min ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	τ (kg·s·mol ⁻¹)	t _{top} (h)	X _{EB}	S _{DEB}	p-S	CC (%)
A-1	5,4 ^a	0,5	0	300	1	81,4	3	0,02	0,94	0,32	-
A-2	5,4 ^a	0,5	0	325	1	81,4	3	0,05	0,93	0,32	-
A-3	5,4 ^a	0,5	0	350	1	81,4	3	0,13	0,96	0,31	-
A-4	5,4 ^a	0,5	0	375	1	81,4	3	0,24	0,95	0,31	-
A-5	5,4 ^a	0,5	0	400	1	81,4	3	0,36	0,90	0,30	-

^a 1 mm >d_p>0,5 mm

Tabla 7.9 Continuación

Exp	VARIABLES DE OPERACIÓN							PARÁMETROS DE REACCIÓN			
	M _{cata} (g)	Q _{EB} (cm ³ ·min ⁻¹)	Q _{CO2} (cm ³ ·min ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	τ (kg·s·mol ⁻¹)	t _{op} (h)	X _{EB}	S _{DEB}	p-S	CC (%)
A-6	5,4 ^a	0,5	0	300	46	81,4	3	0,01	0,96	0,36	-
A-7	5,4 ^a	0,5	0	325	46	81,4	3	0,05	0,96	0,36	-
A-8	5,4 ^a	0,5	0	350	46	81,4	3	0,13	0,99	0,32	-
A-9	5,4 ^a	0,5	0	375	46	81,4	3	0,37	0,93	0,30	-
A-10	5,4 ^a	0,5	0	400	46	81,4	3	0,43	0,77	0,30	-
A-11	5,4 ^b	0,5	0	300	1	81,4	3	0,02	0,97	0,36	-
A-12	5,4 ^b	0,5	0	325	1	81,4	3	0,05	0,95	0,33	-
A-13	5,4 ^b	0,5	0	350	1	81,4	3	0,14	0,96	0,31	-
A-14	5,4 ^b	0,5	0	375	1	81,4	3	0,24	0,96	0,31	-
A-15	5,4 ^b	0,5	0	400	1	81,4	3	0,37	0,92	0,30	-
A-16	5,4 ^b	0,5	0	325	46	81,4	3	0,02	0,96	0,36	-
A-17	5,4 ^b	0,5	0	350	46	81,4	3	0,15	1,00	0,31	-
A-18	5,4 ^b	0,5	0	365	46	81,4	3	0,33	0,95	0,30	-
A-19	5,4 ^b	0,5	0	385	46	81,4	3	0,41	0,85	0,30	-
A-20	5,4 ^b	0,5	0	400	46	81,4	3	0,43	0,68	0,30	-
A-21	2,7	0,5	0	325	1	40,7	3	0,02	1,00	0,36	-
A-22	2,7	0,5	0	350	1	40,7	3	0,05	1,00	0,33	-
A-23	2,7	0,5	0	375	1	40,7	3	0,11	1,00	0,33	-
A-24	2,7	0,5	0	400	1	40,7	3	0,19	0,97	0,32	-

^a 1 mm > d_p > 0,5 mm^b 0,5 mm > d_p > 0,25 mm

Tabla 7.9 Continuación

Exp	VARIABLES DE OPERACIÓN							PARÁMETROS DE REACCIÓN			
	M _{cata} (g)	Q _{EB} (cm ³ ·min ⁻¹)	Q _{CO2} (cm ³ ·min ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	τ (kg·s·mol ⁻¹)	t _{op} (h)	X _{EB}	S _{DEB}	p-S	CC (%)
A-25	2,7	0,5	0	325	46	40,7	3	0,04	1,00	0,34	-
A-26	2,7	0,5	0	350	46	40,7	3	0,11	1,00	0,32	-
A-27	2,7	0,5	0	375	46	40,7	3	0,31	0,93	0,31	-
A-28	2,7	0,5	0	400	46	40,7	3	0,38	0,87	0,31	-
A-29	0,7	1	0	400	1	5,3	3	0,02	1,00	0,45	-
A-30	1,35	1	0	400	1	10,2	3	0,05	0,85	0,37	-
A-31	2,7	1	0	400	1	20,3	3	0,11	0,88	0,36	-
A-32	2,7	0,5	0	400	1	40,7	3	0,23	0,90	0,35	-
A-33	2,7	0,25	0	400	1	81,4	3	0,30	0,93	0,31	-
A-34	0,7	1	0	400	16	5,3	3	0,12	0,95	0,34	-
A-35	1,35	1	0	400	16	10,2	3	0,22	0,96	0,32	-
A-36	2,7	1	0	400	16	20,3	3	0,31	0,96	0,31	-
A-37	2,7	0,5	0	400	16	40,7	3	0,35	0,97	0,31	-
A-38	2,7	0,25	0	400	16	81,4	3	0,42	0,87	0,30	-
A-39	0,7	1	0	400	31	5,3	3	0,19	0,94	0,34	-
A-40	1,35	1	0	400	31	10,2	3	0,39	0,94	0,31	-
A-41	2,7	1	0	400	31	20,3	3	0,44	0,91	0,30	-
A-42	2,7	0,5	0	400	31	40,7	3	0,45	0,96	0,31	-
A-43	2,7	0,25	0	400	31	81,4	3	0,50	0,85	0,30	-
A-44	0,7	1	0	400	46	5,3	3	0,19	0,95	0,34	-

Tabla 7.9 Continuación

Exp	VARIABLES DE OPERACIÓN							PARÁMETROS DE REACCIÓN			
	M _{cata} (g)	Q _{EB} (cm ³ ·min ⁻¹)	Q _{CO2} (cm ³ ·min ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	τ (kg·s·mol ⁻¹)	t _{op} (h)	X _{EB}	S _{DEB}	p-S	CC (%)
A-45	1,35	1	0	400	46	10,2	3	0,39	0,95	0,31	-
A-46	2,7	1	0	400	46	20,3	3	0,43	0,93	0,30	-
A-47	2,7	0,5	0	400	46	40,7	3	0,47	0,69	0,31	-
A-48	2,7	0,25	0	400	46	81,4	3	0,49	0,62	0,31	-
A-49	0,7	1	0	400	61	5,3	3	0,19	0,96	0,34	-
A-50	1,35	1	0	400	61	10,2	3	0,36	0,89	0,31	-
A-51	2,7	1	0	400	61	20,3	3	0,40	0,96	0,31	-
A-52	2,7	0,5	0	400	61	40,7	3	0,40	0,75	0,31	-
A-53	2,7	0,25	0	400	61	81,4	3	0,47	0,76	0,31	-
A-54	0,7	1	0	400	76	5,3	3	0,20	0,94	0,34	-
A-55	1,35	1	0	400	76	10,2	3	0,36	0,96	0,31	-
A-56	2,7	1	0	400	76	20,3	3	0,38	0,97	0,31	-
A-57	2,7	0,5	0	400	76	40,7	3	0,41	0,79	0,31	-
A-58	2,7	0,25	0	400	76	81,4	3	0,48	0,72	0,31	-
A-59	0,7	1	0	400	91	5,3	3	0,19	0,95	0,34	-
A-60	1,35	1	0	400	91	10,2	3	0,37	0,96	0,31	-
A-61	2,7	1	0	400	91	20,3	3	0,39	0,94	0,31	-
A-62	2,7	0,5	0	400	91	40,7	3	0,42	0,80	0,31	-
A-63	2,7	0,25	0	400	91	81,4	3	0,48	0,70	0,31	-
A-64	2,7	0,5	0	400	1	40,7	1,5	0,22	0,92	0,32	-

Tabla 7.9 Continuación

Exp	VARIABLES DE OPERACIÓN							PARÁMETROS DE REACCIÓN			
	M _{cata} (g)	Q _{EB} (cm ³ ·min ⁻¹)	Q _{CO2} (cm ³ ·min ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	τ (kg·s·mol ⁻¹)	t _{op} (h)	X _{EB}	S _{DEB}	p-S	CC (%)
A-65	2,7	0,5	0	400	1	40,7	2,25	0,21	0,94	0,31	-
A-66	2,7	0,5	0	400	1	40,7	3	0,21	0,91	0,32	-
A-67	2,7	0,5	0	400	1	40,7	5	0,19	0,92	0,32	-
A-68	2,7	0,5	0	400	1	40,7	7	0,17	0,92	0,32	-
A-69	2,7	0,5	0	400	1	40,7	9	0,17	0,94	0,32	-
A-70	2,7	0,5	0	400	1	40,7	11,5	0,17	0,92	0,32	-
A-71	2,7	0,5	0	400	1	40,7	13	0,16	0,91	0,32	-
A-72	2,7	0,5	0	400	1	40,7	15	0,15	0,89	0,32	-
A-73	2,7	0,5	0	400	1	40,7	18	0,14	0,93	0,34	1,0
A-74	2,7	0,5	0	400	46	40,7	1,5	0,44	0,83	0,30	-
A-75	2,7	0,5	0	400	46	40,7	2,25	0,45	0,84	0,30	-
A-76	2,7	0,5	0	400	46	40,7	3	0,46	0,85	0,30	-
A-77	2,7	0,5	0	400	46	40,7	5	0,45	0,86	0,30	-
A-78	2,7	0,5	0	400	46	40,7	7,33	0,46	0,86	0,30	-
A-79	2,7	0,5	0	400	46	40,7	9,25	0,46	0,86	0,30	-
A-80	2,7	0,5	0	400	46	40,7	11	0,46	0,88	0,30	-
A-81	2,7	0,5	0	400	46	40,7	13	0,46	0,87	0,30	-
A-82	2,7	0,5	0	400	46	40,7	15,5	0,47	0,87	0,31	-
A-83	2,7	0,5	0	400	46	40,7	18	0,47	0,87	0,31	7,7
A-84	2,7	0,5	0	400	1	40,7	1,5	0,22	0,96	0,32	-

Tabla 7.9 Continuación

Exp	VARIABLES DE OPERACIÓN							PARÁMETROS DE REACCIÓN			
	M _{cata} (g)	Q _{EB} (cm ³ ·min ⁻¹)	Q _{CO2} (cm ³ ·min ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	τ (kg·s·mol ⁻¹)	t _{op} (h)	X _{EB}	S _{DEB}	p-S	CC (%)
A-85	2,7	0,5	0	400	1	40,7	3	0,20	0,91	0,32	-
A-86	2,7	0,5	0	400	1	40,7	6	0,19	0,92	0,32	-
A-87	2,7	0,5	0	400	1	40,7	8	0,17	0,91	0,32	-
A-88	2,7	0,5	0	400	1	40,7	10	0,18	0,89	0,33	-
A-89	2,7	0,5	0	400	1	40,7	12,5	0,17	0,90	0,32	-
A-90	2,7	0,5	0	400	1	40,7	15	0,16	0,91	0,32	-
A-91	2,7	0,5	0	400	1	40,7	17,5	0,16	0,91	0,33	-
A-92	2,7	0,5	0	400	1	40,7	19,5	0,16	0,90	0,33	-
A-93	2,7	0,5	0	400	1	40,7	21,5	0,15	0,89	0,34	-
A-94	2,7	0,5	0	400	1	40,7	23,5	0,15	0,91	0,33	-
A-95	2,7	0,5	0	400	1	40,7	25,5	0,15	0,88	0,33	-
A-96	2,7	0,5	0	400	1	40,7	26,5	0,15	0,88	0,33	-
A-97	2,7	0,5	0	400	1	40,7	28,5	0,15	0,89	0,34	-
A-98	2,7	0,5	0	400	1	40,7	31,5	0,15	0,91	0,34	1,1
A-99	2,7 ^c	0,5	0	400	1	40,7	1,5	0,17	0,90	0,34	-
A-100	2,7 ^c	0,5	0	400	1	40,7	3,5	0,16	0,89	0,34	-
A-101	2,7 ^c	0,5	0	400	1	40,7	5	0,16	0,91	0,33	-
A-102	2,7 ^c	0,5	0	400	1	40,7	6,5	0,16	0,90	0,34	-
A-103	2,7 ^c	0,5	0	400	1	40,7	8,5	0,16	0,90	0,34	-
A-104	2,7 ^c	0,5	0	400	1	40,7	10,5	0,16	0,89	0,33	5,1

^c Catalizador previamente coquizado

Tabla 7.9 Continuación

Exp	VARIABLES DE OPERACIÓN							PARÁMETROS DE REACCIÓN			
	M _{cata} (g)	Q _{EB} (cm ³ ·min ⁻¹)	Q _{CO2} (cm ³ ·min ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	τ (kg·s·mol ⁻¹)	t _{op} (h)	X _{EB}	S _{DEB}	p-S	CC (%)
A-105	0,7	1	0	400	91	5,3	3	0,16	0,96	0,35	-
A-106	0,7	1	0,04	400	91	5,3	3	0,16	0,98	0,34	-
A-107	0,7	1	0,08	400	91	5,3	3	0,15	0,96	0,36	-
A-108	0,7	1	0,15	400	91	5,3	3	0,12	1,00	0,36	-
A-109	0,7	1	0,15	400	61	5,3	3	0,07	0,99	0,36	-
A-110	0,7	1	0,15	400	76	5,3	3	0,15	0,97	0,35	-
A-111	0,7	1	0,15	350	91	5,3	3	0,01	1,00	0,36	-
A-112	0,7	1	0,15	375	91	5,3	3	0,06	0,99	0,35	-
A-113	2,7	0,5	0	350	46	40,7	5	0,20	0,98	0,31	0,6
A-114	2,7	0,5	0	375	46	40,7	5	0,34	0,95	0,30	0,7
A-115	2,7	0,5	0	400	46	40,7	5	0,49	0,73	0,30	8,6
A-116	2,7	0,25	0	400	46	81,4	5	0,52	0,65	0,30	10,5
A-117	2,7	0,25	0	400	1	81,4	5	0,24	0,83	0,31	1,4
A-118	2,7	1	0	400	1	20,3	5	0,11	0,90	0,33	0,3
A-119	2,7	1	0	400	16	20,3	5	0,31	0,96	0,30	0,9
A-120	2,7	1	0	400	31	20,3	5	0,44	0,91	0,30	2,9
A-121	2,7	1	0	400	46	20,3	5	0,43	0,93	0,30	2,5
A-122	2,7	1	0	400	61	20,3	5	0,40	0,96	0,31	2,1
A-123	2,7	1	0	400	76	20,3	5	0,38	0,97	0,30	0,7
A-124	2,7	1	0	400	91	20,3	5	0,38	0,94	0,31	0,6

Tabla 7.9 Continuación

Exp	VARIABLES DE OPERACIÓN							PARÁMETROS DE REACCIÓN			
	M_{cata} (g)	Q_{EB} ($cm^3 \cdot min^{-1}$)	Q_{CO2} ($cm^3 \cdot min^{-1}$)	T (°C)	P (bar)	τ ($kg \cdot s \cdot mol^{-1}$)	t_{op} (h)	X_{EB}	S_{DEB}	p-S	CC (%)
A-125	2,7	0,5	0	400	1	40,7	5	0,20	0,93	0,32	0,7
A-126	2,7	0,5	0	400	91	40,7	5	0,46	0,74	0,31	5,1
A-127	2,7	1	0,04	400	91	20,3	5	0,47	0,91	0,30	1,0
A-128	2,7	1	0,08	400	91	20,3	5	0,42	0,89	0,31	2,0
A-129	2,7	1	0,15	400	91	20,3	5	0,39	0,90	0,31	2,6
A-130	2,7	1	0	400	1	20,3	18	0,13	0,92	0,32	0,4
A-131	2,7	1	0	400	46	20,3	18	0,40	0,93	0,31	2,3
A-132	2,7	1	0	400	91	20,3	18	0,43	0,96	0,30	0,5

Tabla 7.10 Resultados experimentales con HZSM-5 modificada

Exp	VARIABLES DE OPERACIÓN							PARÁMETROS DE REACCIÓN			
	M_{cata} (g)	Q_{EB} ($cm^3 \cdot min^{-1}$)	Q_{CO2} ($cm^3 \cdot min^{-1}$)	T (°C)	P (bar)	τ ($kg \cdot s \cdot mol^{-1}$)	t_{op} (h)	X_{EB}	S_{DEB}	p-S	CC (%)
S-15	2,7	0,5	0	325	1	40,7	3	0,002	1,00	1,00	-
S-16	2,7	0,5	0	350	1	40,7	3	0,004	1,00	1,00	-
S-17	2,7	0,5	0	375	1	40,7	3	0,008	1,00	0,80	-
S-18	2,7	0,5	0	400	1	40,7	3	0,017	1,00	0,78	-
S-19	2,7	0,5	0	325	46	40,7	3	0,004	1,00	1,00	-
S-20	2,7	0,5	0	350	46	40,7	3	0,014	0,94	0,65	-

Tabla 7.10 Continuación

Exp	VARIABLES DE OPERACIÓN							PARÁMETROS DE REACCIÓN			
	M _{cata} (g)	Q _{EB} (cm ³ ·min ⁻¹)	Q _{CO2} (cm ³ ·min ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	τ (kg·s·mol ⁻¹)	t _{op} (h)	X _{EB}	S _{DEB}	p-S	CC (%)
S-21	2,7	0,5	0	375	46	40,7	3	0,060	0,97	0,52	-
S-22	2,7	0,5	0	400	46	40,7	3	0,189	0,96	0,40	-
S-23	2,7	0,5	0	400	16	40,7	3	0,07	0,96	0,51	-
S-24	2,7	0,5	0	400	31	40,7	3	0,16	0,97	0,45	-
S-25	2,7	0,5	0	400	61	40,7	3	0,13	0,96	0,45	-
S-26	2,7	0,5	0	400	76	40,7	3	0,13	0,98	0,45	-
S-27	2,7	0,5	0	400	91	40,7	3	0,13	0,98	0,44	-
S-28	2,7	1	0	400	91	20,3	3	0,10	0,99	0,53	-
S-29	2,7	1	0,04	400	91	20,3	3	0,11	0,97	0,51	-
S-30	2,7	1	0,08	400	91	20,3	3	0,12	0,97	0,50	-
S-31	2,7	1	0,15	400	91	20,3	3	0,13	0,98	0,47	-
S-32	2,7	0,5	0	400	46	40,7	5	0,24	0,94	0,38	0,8